



NEDERLAND

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag No. 6 8 1 4 8 1 0

Klasse 45 1 3 a 5 (45 1 3 a 4; 124 bg 1 p;
 45 1 9 m 21 m 7 m 6 m 5 j 28 j 21 j 7 j 6;
 124 bg 18; 124 bg 18 c; 124 bg 18 d 1 a 5;
 (zie vervolg klassen op blz. 37).
 Int. Cl. A 01 n 9/20; A 01 n 9/12; A 01 n 5/00;
 C 07 c; C 07 d).

Indieningsdatum: 16 oktober 1968, Datum van terinzagelegging: 21 april 1969.
 24 uur.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en tekening(en), zoals deze op bovengenoemde datum werden ingediend.

Aanvrager: Ciba Limited
 te Bazel, Zwitserland

Gemachtigde: Nederlandsch Octrooibureau (Dr. J. G. Frielink c.s.),
 Zwarteweg 5, 's-Gravenhage.

Ingeroepen recht van voorrang: 17 Oktober 1967 (No. 14462/67 en
 15 November 1967 No. 15963/67 Zwitserland)

Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van nieuwe biocide pre-
 paraten.-

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het
 bereiden van nieuwe biocide preparaten, die als actieve stof
 tenminste een verbinding met de formule 1 bevatten, waarin Y een
 waterstofatoom of fluor-, chloor-, broom- of jodiumatoom, X een
 zuurstof- of zwavelatoom, A een zuurstof- of zwavelatoom, B een
 organisch koolwaterstofradikaal, waarbij $n = 1$, of A een zuurstof-
 atoom, B de groepering $-N = C$, waarbij $n = 1$, of waarin A een
 al dan niet gesubstitueerde aminogroep, waarin $n = 0$ voorstellen,
 alsmede nog een of meer van de volgende toevoegsels: oplos-, dis-
 pergeer-, emulgeer-, oppervlakteactieve-, hecht-, verdikkings-
 middelen, alsmede bovendien nog andere bekende biocide middelen.

De door de formule 1 gedefinieerde actieve stoffen zijn
 derhalve

a) carbamaten

b) urea
of c) oximecarbamat.

In geval a) kan het radikaal B een eventueel gesubstitueerde, al dan niet verzadigde alifatische, aralifatische, aromatische
5 of heterocyclische rest zijn. Zo kan B bijvoorbeeld een eenvoudige alkylrest, zoals de methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, allyl- of een onverzadigde alifatische rest, zoals al yl-, butinyl-rest enz. voorstellen.

B kan ook verschillende substituenten bevatten, zoals halogeen-
10 atomen, nitrogroepen, gesubstitueerde aminogroepen, cyaan-, rhodaan-, carbalkoxy-, carbonzuuramidegroepen.

De carbamaten van de ondergroep a) kunnen door de formule 2 worden gekenmerkt, waarin X en Y de reeds omschreven betekenis
15 toekomt en R_1 een eventueel gesubstitueerd, alifatisch, aralifatisch, aromatisch of heterocyclisch radikaal voorstelt.

In de urea van de ondergroep b) kan de aminogroep ongesubstitueerd of wel door alifatische, aralifatische, aromatische of heterocyclische resten zijn gesubstitueerd. De aminogroep kan echter
20 ook onderdeel van een heterocyclische structuur zijn, derhalve bijvoorbeeld aziridine, pyrrolidine, piperidine, morfoline, N'-alkyl- of N'-fenylpiperazine, azepine, piperidon, dioxopiperazine enz. voorstellen. Deze kan echter ook door de hydroxylaminegroep- die ook veretherd kan zijn - zijn vervangen.

De ondergroep b) kan derhalve door de formule 3 worden gekenmerkt, waarin X en Y de reeds omschreven betekenis hebben, R_2 een
25 waterstofatoom, de hydroxyl- of de alkoxygroep, een acylgroep of een alifatische groep voorstelt, en R_3 een eventueel gesubstitueerde alifatische, aromatische of heterocyclische groep voorstelt of waarin R_2 en R_3 samen met het met hen verbonden stikstofatoom,
30 een heterocyclische structuur met 5-7 atomen voorstellen, met dien verstande, dat beide resten R_2 en R_3 - indien $Y = H$, niet tegelijk methylresten mogen voorstellen. Hierbij komt aan de verbindingen met de formule 3a bijzondere betekenis als herbiciden en bactericiden toe, terwijl verbindingen met de formule 3b insecticide,
35 bactericide en chemotherapeutische in het bijzonder en vermicide eigenschappen vertonen. In de formules 3a en 3b hebben X en Y de

reeds beschreven betekenissen, terwijl R_4 een waterstofatoom, de hydroxyl- of alkoxyrest of een alifatische rest, R_5 een alifatische rest, R_6 een waterstofatoom en R_7 een eventueel gesubstitueerde fenyl- of fenylalkylrest voorstellen. Is R_7 een gesubstitueerde fenyl- of fenylalkylrest, dan kunnen bijvoorbeeld met dimethylformamide of 2-hydroxy 4.6-dimethylpyrimidine adducten worden gevormd. Onder de formules 3a en 3b vallen in het bijzonder verbindingen met de formules 3c en 3d.

In deze formules stellen

10 Z een waterstof- of chlooratoom,

A' een waterstofatoom of de methylgroep;

A'' een alkyl-, alkenyl- of alkinylrest met 1-8 koolstofatomen, de methoxy- of een acylrest met 1-4 koolstofatomen, waarbij de rest $-N \begin{smallmatrix} A' \\ A'' \end{smallmatrix}$ ook de morfoline- of isomorfolinerest kan voorstellen.

15

B' een waterstofatoom, een CF_3 -, CH_3 -groep of een chloor- of broom-atoom,

B'' een waterstofatoom, een CF_3 -rest, een chloor- of broom-atoom, een NO_2 - of de p-nitrofenoxyrest voorstellen, terwijl

20

B''' dezelfde betekenis heeft als B' en n. 0 of 1 voorstelt.

De eventuele substituenten in R_3 kunnen dezelfde betekenis hebben als boven voor B beschreven.

25

Indien R_3 een alifatische groep voorstelt, kan deze bijvoorbeeld aminogroepen, gesubstitueerde aminogroepen, zoals geacyleerde aminogroepen bevatten, waarbij dan de speciale verbinding met de formule 3 e mogelijk is. R_3 stelt hierbij een alifatische rest met 2-14 koolstofatomen voor.

30

De oxumecarbamaten van de ondergroep c) kan men door de formule 4 kenmerken, waarin X en Y de reeds omschreven betekenissen hebben.

35

In de groepering $-N=C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ is tenminste een van de beide vrije valenties met een alifatische, aralifatische of aromatische rest en de andere valentie ook met waterstof verzadigd, of kunnen de beide valenties met het koolstofatoom samen tot een carbo- of heterocyclische ring met 5 tot 7 atomen gesloten zijn.

De actieve stoffen met de formules 1- 4 zijn tot nu toe nog

6

niet in de literatuur beschreven. De uitvinding heeft derhalve ook betrekking op de nieuwe verbindingen met de formules 1-4, alsmede eventueel op de addukten daarvan, in het bijzonder met dimethylformamide of 4.6-dimethyl 2-hydroxypyrimidine.

5 De nieuwe preparaten die de actieve stoffen met de formule 1 bevatten, werken over het algemeen microbiocid. Ze kunnen voor het beschermen, bijvoorbeeld van hout, wol, papier, textiel, hui-
den, kunststoffen, kunstvezels, rubber, kleurstoffen of -pasta's, bouwmaterialen, kleefstofmassa's oliën, wassen, kurk, cosmetica,
10 wasmiddelen, tegen aantasting door bacteriën en schimmels worden toegepast.

Voorts werken de nieuwe preparaten tegen mottevraat, als vraat-
middelen bij het beschermen van planten, als middelen tegen lint-
wormen, leverbotten, nematoden, anophelen (larven) tegen de ver-
15 schillende verwekkers van coccidiose, als middel voor het bescher-
men van hout, voor het beschermen van voorraden, als ontsmettings-
middelen voor zaad, als anticariesmiddelen, als chemosteriliseer-
middelen tegen mollusken, lampreien, draadwormen, mossels, algen,
hydroiden, water- en landslakken, termieten, teken, amoeben, schi-
20 stosomen, salmonellen, trichomaden, filaria, protozoën, plasmodiën,
trematoden, trypanosomen, viren enz.

Zoals boven reeds vermeld, vertonen de nieuwe carbanilzuurde-
rivaten volgens de uitvinding een uitgesproken werking tegen scha-
delijke organismen, van planten, en dierenrijk. In het bijzonder
25 zijn de nieuwe verbindingen werkzaam tegen bacteriën, schimmels,
schimmelsporen, wormen, insecten, slakken enz. De carbanilzuurderi-
vaten volgens de uitvinding bezitten derhalve een breedgestrooide
werking als middelen voor het bestrijden van schadelijke organis-
men.

30 Hierbij biedt het in het bijzonder voordelen, dat de nieuwe
carbanilzuurderivaten zowel bij gekweekte planten als ook in geval
van warmbloedigen bij de concentraties zoals ze bij een antiparasi-
taire toepassing nodig zijn, geen giftige nevenverschijnselen
vertonen. Daardoor is de toepassing van de nieuwe carbanilaten
35 voor het bestrijden van schadelijke organismen op brede basis mo-
gelijk, bijvoorbeeld voor het beschermen van planten, voor het be-

schermen van hout, voor het conserveren van de verschillendste technische produkten, voor het beschermen van vezelmaterialen tegen schadelijke microorganismen, voor het conserveren van landbouwprodukten, als desinfectiemiddelen in de diergeneeskunde, in de algemene hygiene en lichaamsverzorging.

Van bijzonder betekenis is hierbij, dat de carbanilzuurderivaten volgens de uitvinding ook bij aanwezigheid van eiwitlichamen en zepen hun bactericide en fungicide activiteit niet verliezen. De nieuwe verbindingen vertonen geen storende eigen reuk en kunnen tenminste op de gezonde huid goed worden verdragen.

Als voorbeelden voor de toepassing van de nieuwe verbindingen voor het beschermen van planten kan de behandeling van plantezaden en van geheel of ten dele ontwikkelde planten, alsmede van de bodem, waarin de planten groeien, tegen schadelijke organismen, in het bijzonder tegen schadelijke schimmels, schimmelsporen, bacterien, nematoden en insekten worden genoemd, waarbij weer het ontbreken van fytoxische hevenwerkingen bij de actiefste concentraties van de nieuwe beschermende stoffen op de voorgrond dient te worden gesteld.

Van de technische produkten, die met behulp van de nieuwe carbanilzuurderivaten worden geconserveerd resp. gedesinfecteerd, kunnen de onderstaande als voorbeelden worden genoemd: textielhulpmiddelen resp. veredelingsmiddelen, lijmen, bindmiddelen, verven, verdikkingsmiddelen, verf-resp- drukpasta's en soortgelijke preparaten op basis van organische en anorganische kleurstoffen of pigmenten ook die, welke als voorbeeld caseïne of andere organische verbindingen bevatten. Ook muur- en dekverven, bijvoorbeeld die, welke een eiwit bevattend verfbindendmiddel bevatten, worden door een toevoeging van de nieuwe verbindingen tegen de aantasting door schadelijke organismen beschermd.

Voorts kunnen de nieuwe carbanilzuurderivaten voor de bescherming van vezels en textiel worden toegepast, waarbij ze op natuurlijke en kunstmatige vezels optrekken en daar een duurzame werking tegen schadelijke organismen, bijvoorbeeld schimmels, bacterien en insekten, ontvouwen. Het toevoegen van ureum, kan hierbij vóór, gelijktijdig met, of na een behandeling van deze textiel met andere

stoffen, bijvoorbeeld verf- of drukpasta's, apprêt, enz. plaats hebben. De carbanilzuurderivaten volgens de uitvinding zijn in bijzondere mate in staat wollen vezels tegen motten en andere vretende schadelijke organismen te beschermen. Ze vertonen bijvoorbeeld uit een oplossing in aceton op de vezel gebracht of na optrekken op de vezel uit een waterig bad, bij aanwezigheid van een emulgeermiddel en/of een wasmiddel een uitstekende werking tegen mottelarven.

Ook in de rayon- en papierindustrie kunnen de nieuwe carbanilzuurderivaten als conserveringsmiddel worden toegepast, onder andere voor het voorkomen van de bekende, door microorganismen teweeg gebrachte slijmvorming in de voor het winnen van papier toegepaste inrichtingen.

De uitvinding heeft voorts betrekking op preparaten voor het bestrijden van schadelijke organismen, bijvoorbeeld schadelijke schimmels, schimmelsporen, bacteriën, wormen, vertegenwoordigers van de orde Acarina en Insecten, die als actief bestanddeel tenminste een carbanilzuurderivaat met de formule 1 bevatten, alsmede eventueel bovendien nog tenminste een oplos-, vast of vloeibaar of gasvormig verdunnings-, kleef-, emulgeer-, dispergeer-, reinigings-, oppervlakteactief-, of andere middelen voor het bestrijden van schadelijke organismen, zoals fungiciden, bactericiden, herbiciden, acariciden, insecticiden, alsmede mestmiddelen.

Al naar gelang de aard van de toevoegsels, waarmee de nieuwe carbanilaten in de preparaten volgens de uitvinding worden gecombineerd, verkrijgt men samenstelling en die voor het reinigen, desinfecteren of voor lichaamsverzorging bijzonder geschikt zijn.

Zo verkrijgt men bijvoorbeeld door combinatie van de carbanilzuurderivaten volgens de uitvinding met was- of oppervlakteactieve stoffen was- en reinigingsmiddelen met uitmuntende antibacteriële of antimycotische werking. De verbindingen met de formule 1 kunnen bijvoorbeeld in zepen worden verwerkt of met zeepvrije, was- of oppervlakteactieve stoffen worden gecombineerd.

Als voorbeelden van zeepvrije wasactieve verbindingen, die met de nieuwe carbanilzuurderivaten kunnen worden gemengd, kunnen bijvoorbeeld worden genoemd: alkylarylsulfonaten, tetrapropylbenzeensulfonaten, vetalcoholsulfonaten, condensatieprodukten uit vetzuren en

methyлтаurine, condensatieprodukten uit vetzuren met hydroxyethaan-sulfonzure zouten, vetzuur-eiwit-condensatieprodukten, primaire alkylsulfonaten; niet-ionogene produkten, bijvoorbeeld condensatieprodukten uit alkylfenolen en epoxyalkanen, alsmede kationactieve ver-
5 bindingen. De nieuwe carbanilzuurderivaten kunnen ook in middelen voor de grote was, bijvoorbeeld samen met een gecondenseerd fosfaat, bijvoorbeeld 20-50 gew.% alkalitrifosfaat, maar ook bij aanwezigheid van een organische lyofiele polymeer, het vuildragend vermogen van het wasbad verhogende stoffen, bijvoorbeeld van een alkalizout van
10 carboxymethylcellulose worden toegepast.

De antibacteriële respectievelijk antimycotische activiteit van de nieuwe carbanilzuurderivaten wordt hierbij door het toevoegen van reinigingsmiddelen, bijvoorbeeld van anionactieve, kationactieve of
15 niet-ionogene produkten, niet slechts niet ongunstig beïnvloed, maar in vele gevallen wordt door een dergelijke combinatie een verrassende stijging van de werking verkregen.

De op dergelijke wijze verkregen reinigingsmiddelen met desinfecterende werking kunnen bijvoorbeeld worden toegepast in een wasserij. Hierbij biedt het voordelen, dat de nieuwe urea, in overeenkomstige
20 concentratie toegepast, uit het wasbad, zelfs uit een gewone zeep-oplossing - op het vezelmateriaal optrekken en hieraan duurzame antibacteriële en antimycotische eigenschappen verlenen. Op dergelijke wijze behandelde textiel is ook beschermd tegen het optreden van een zweetlucht, zoals deze door microorganismen wordt veroorzaakt. Ze
25 kunnen behalve in de wasserij, bijvoorbeeld ook als reinigingsmiddelen in de industrie of als middelen voor reiniging in de huishouding worden toegepast, alsmede in levensmiddelbedrijven, bijvoorbeeld zuivelfabrieken, brouwerijen, slachthuizen, in de landbouw en de veterinairehygiëne.

30 Ook als bestanddeel van preparaten, die voor reinigingsdoeleinden respectievelijk desinfectie in ziekenhuizen en in de medische praktijk dienen, kunnen de onderhavige verbindingen worden toegepast, derhalve bijvoorbeeld bij het reinigen van de ziekenwas, kamers en instrumenten; de nieuwe verbindingen kunnen hierbij, zonodig met
35 andere desinfectiemiddelen en antiseptisch actieve produkten worden gecombineerd, waardoor aan de telkens gestelde eisen voor reiniging

of desinfectie kan worden voldaan. Het feit, dat de nieuwe carbanilzuurderivaten hun activiteit tegen microorganismen ook bij aanwezigheid van bloed of serum niet verliezen is hierbij van bijzondere betekenis.

- 5 Ook voor de preparaten, die voor reinigen van de huid, bijvoorbeeld van de handen, met antibacteriële respectievelijk antimycotische werking dienen, in het bijzonder ook in de medische praktijk, kunnen de nieuwe carbanilzuurderivaten, zonedig samen met andere bactericide of fungicide stoffen, middelen voor het beschermen van de
10 huid, enz. worden toegepast. Voorts zijn het actieve middelen tegen het optreden van onaangename lichaamslucht, zoals deze door inwerking van microorganismen wordt teweeggebracht. Hierbij biedt het weer voordelen, dat tenminste op de gezonde huid, geen huidprikkelingen optreden en dat de nieuwe verbindingen geen storende eigen reuk, zoals dit
15 bijvoorbeeld bij gechloreerde fenolen het geval is, vertonen.

Als toevoegsels met biocide werking, die in de preparaten volgens de uitvinding behalve de carbanilaten met de formule 1 aanwezig kunnen zijn, kunnen bijvoorbeeld worden genoemd: 3.4-dichloorbenzylalcohol, ammoniumverbindingen, zoals bijvoorbeeld diisobutylfenoxymethoxyethyl dimethylbenzylammoniumchloride, cetylpyridiniumchloride,
20 cetyltrimethylammoniumbromide, gehalogeneerde dihydroxydifenylnmethanen, tetramethylthiuramdisulfide, 2.2-thio bis(4.6-dichloorfenyl), voorts organische verbindingen, die de thiotrichloormethylgroep bevatten, salicylaniliden, dichloorsalicylaniliden, dibroomsalicylanilide, tribroomsalicylanilide, dichloorcyanuurzuur, tetrachloorsalicylanilide, alifatische thiuramsulfide, hexachlorofeen, 2.4.4'-trichloor 2'-hydroxydifenylether.

De preparaten volgens de uitvinding met desinfecterende werking kunnen voorts als toevoegsels antioxydantia, middelen voor het be-
30 schermen tegen licht, optische bleekmiddelen, middelen voor het ontvarden, reukstoffen, enz. bevatten.

Door verwerken van de nieuwe carbanilzuurderivaten met de in de lichaamsverzorging gebruikelijkerwijs toegepaste stoffen verkrijgt men samenstellingen, die in bijzondere mate voor cosmetische doeleinden
35 geschikt zijn.

Overeenkomstig hun veelzijdige toepassingsmogelijkheden kunnen

de preparaten volgens de uitvinding, die de verbindingen met de formule 1 bevatten, de verschillendste toepassingsvormen hebben, bijvoorbeeld stukken zeep, halfvloeibare en vloeibare zepen, pasta's, poeders, emulsies, suspensies, oplossingen in organische oplosmiddelen, sprays, poeders, granulaten, tabletten, stiftten, in capsules uit gelatines en ander materiaal, zalven, huid- en scheercremes, mondwaters, vloeibare, halfvaste of vaste tandpasta's en andere middelen voor het verzorgen van tanden, in haarshampoos en andere middelen voor het verzorgen van haar.

10 De werking van de preparaten volgens de uitvinding tegen schadelijke organismen van planten- en dierenrijk blijft ook behouden, als de middelen in gevormde voorwerpen uit kunststoffen worden verwerkt. Bij toepassing van weekmakers, biedt het voordelen, de biocide toevoeging aan de kunststof opgelost of gedispergeerd in de weekmaker toe te voegen. Bij voorkeur draagt men voor een zo gelijkmatig mogelijke verdeling in de kunststoffen zorg.

De kunststoffen, die tegen kiemen bestand zijn, kunnen voor gebruiksvoorwerpen van allerhande type, waarbij een preventieve activiteit tegen de verschillendste kiemen, zoals bijvoorbeeld rotingsbacteriën of huidschimmels, is gewenst, worden toegepast, derhalve bijvoorbeeld in matten, handgrepen, armaturen aan deuren, toiletten, treedroosters in zwembaden, wandbekledingen, in het bijzonder in ziekenhuizen, enz. Door opnemen in overeenkomstige was- en boenmassa's verkrijgt men middelen voor het behandelen van vloeren en meubels met desinfecterende en insecticide activiteit.

Als stoffen met bijzonder interessante eigenschappen kunnen bijvoorbeeld de onderstaande ureau worden vermeld:

- | | |
|---|---|
| verbinding met de formule 5, | sterke herbicide activiteit |
| " " " 6, | sterke werking tegen Anophleslarven, |
| 30 verbindingen met de formules 7 t/m 9 | sterke herbicide werking |
| verbinding met de formules 10 en 11, | sterke bactericide werking |
| verbinding met de formule 12, | sterke werking tegen endoparasitaire wormen |
| verbinding met de formule 13, | sterke werking tegen endoparasitaire wormen |
| verbinding met de formule 14; | insecticide, of vraatgif tegen planten- |
| 35 vretende rupsen, | |
| verbinding met de formule 15, | sterke insecticide werking, bijvoorbeeld |
| | Aedes aegypti |

verbinding met de formule 16, sterke beschermende werking tegen motte-
vraat

verbinding met de formule 17, sterke beschermende werking tegen fytopa-
thogene schimmels,

verbinding met de formule 18, vraatgif.

5 De nieuwe verbindingen met de formule 1 kunnen als volgt worden
bereid:

a) de carbamaten: Omzetten van een p-trifluormethylisocyanaat met een
alifatische, aralifatische, aromatische, heterocyclische alcohol of
thioalcohol. In plaats van het isocyanaat kan men ook zogenaamde geca-
10 moufleerde isocyanaten toepassen, zoals bijvoorbeeld de adducten van
isocyanaten met NaHSO_3 enz. of de overeenkomstige carbaminezuurhaloge-
niden.

b) de urea of c) de oximecarbamaten kan men op in principe gelijke
wijze als onder a) beschreven, bereiden, door bijvoorbeeld de volgen-
15 de anilinen om te zetten:

4-chloor 3-broomaniline, 3.5-dibroom 4-methoxyaniline, 3.4.5-trichloor-
aniline, 4-jood 3-chlooraniline, 4-jood 3-broomaniline, 4-methoxy 3-
chlooraniline, 4-methoxy 3-broomaniline, 4-methoxy 3-trifluormethylani-
line 3.4-methyleendioxyaniline, 4-methylsulfinylaniline, 4-methylsul-
20 fonylaniline, 4-methylthio 3-chlooraniline, 4-methylsulfinyl 3-chloor-
aniline, 3.4-dichlooraniline, enz. of wel de volgende alifatische ami-
nen, ethylamine, propylamine, butylamine, diethylamine, dipropylamine,
N-methyl N-propargylamine, N-methyl N-cyaanethylamine, N-methyl N-bu-
tynylamine, morfoline, pyrrolidine, dimethylmorfoline, thiomorfoline,
25 N-methylpiperazine, N'-fenylpiperazine, azepine, O.N-dimethylhydroxyl-
amine, hydroxylamine, waarbij het reactieproduct eventueel met alky-
leringsmiddelen verder kan worden omgezet. De symmetrische urea kan
men ook door reactie van 2 mol isocyanaat met een mol water bereiden.

In plaats van de in de aanvang vermelde anilinen kan men ook door
30 fenoxagroepen gesubstitueerde anilinen of door fenylthiogroepen ge-
substitueerde anilinen toepassen: bijvoorbeeld p-chloorfenoxylaniline,
p-(3.4-dichloorfenoxy) aniline, p-(4-nitrofenoxy)aniline, enz.

In plaats van anilinen kan men heterocyclische aminen, zoals
bijvoorbeeld 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 5-aminopyrimidine, 3-ami-
35 nopyridazine, 2-aminothiazool, 2-cyclopropylbenzimidazool, 2-n-propyl-

benzimidazool, 2-trifluormethylbenzimidazool, enz. omzetten. De N.N'-diarylurea en de oximecarbanilaten kunnen voor het beschermen van planten worden toegepast. Ze kunnen tegen planten vretende insecten larven als vraatgiffen, tegen zuigende insecten, tegen voor planten parasitaire nematoden, en - voornamelijk de oximecarbanilaten - tegen voor planten parasitaire fungi en bacteriën worden toegepast. Men kan de actieve stoffen in de vorm van sprays, granulaten, stuifpoeders enz. opbrengen.

5 Bij toepassing tegen nematoden, als bodemfungiciden of bodeminsecticiden is ook een direct verwerken in de bodem zonder toepassen van dragees mogelijk.

De N-aryl N'-alkyl- of N'.N'-dialkyl resp. N'-alkoxy N'-alkylurea kunnen als herbiciden worden toegepast. Al naar de toegepaste hoeveelheden komt een toepassing als totaalherbicide of als selectief herbicide bijvoorbeeld in gekweekte planten, zoals mais, rijst, katoen, soja, koren, suikerbieten enz. in aanmerking.

De typen van toepassing zijn bekend: zo komt bijvoorbeeld de toepassing als spray, granulaat, als stof, enz. in aanmerking.

Men kan de urea met de formule 3 ook met andere bekende herbiciden, die de werking van de eerste ondersteunen of aanvullen, combineren.

20 Zo kan men bijvoorbeeld de urea met de formule 3 met groeihormonen en andere herbiciden, zoals deze bijvoorbeeld in het Amerikaanse octrooischrift 3.385.692 zijn beschreven, combineren.

De carbamaten met de formule 2 kunnen voornamelijk als herbiciden worden toegepast, in het bijzonder die, waarin B een kleine alifatische groep, bijvoorbeeld de methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, butinyl- of -chloorbutinylgroep, voorstelt.

Men kan de carbamaten met de formule 2 ook met urea met herbicide activiteit met de formule 3 combineren, om een versterking of aanvulling van de werking van de ene of de andere component te verkrijgen.

Overigens kunnen ook urea met de formule 3, waarin A een alifatisch gesubstitueerde aminogroep of hydroxylaminogroep voorstelt, in kleinere hoeveelheden, die geen fytotoxische nevenwerkingen toelaten, ook tegen voor planten pathogene bacteriën, fungi en nematoden worden toegepast.

Voorbeeld I.

29,4 g 4-chloor 3-trifluormethylaniline worden in 100 ml aceton

opgelost en de oplossing van te voren gebracht in een kolf voorzien van een roerder. Men voegt nu onder goed roeren en koelen druppels-gewijs 28 g p-trifluormethylfenylisocynaat opgelost in 50 ml acetonitrile toe. Men roert 5 uren lang na en zuigt het verkregen neerslag af en droogt het bij 40°C. Men verkrijgt 43,8 g dit is 76,5% van de theoretische opbrengst aan ureum met de formule 19, dat bij 245-246°C smelt [actieve stof no. 1].

Op dezelfde wijze als in het voorbeeld beschreven kan men de urea volgens tabel A bereiden.

10 Voorbeeld II.

14,1 g fenol worden in 150 ml benzeen opgelost en er worden 10 druppels triethylamine aan toegevoegd. Aan deze oplossing worden druppels triethylamine aan toegevoegd. Aan deze oplossing worden druppels-gewijs 28 g p-trifluormethylfenylisocynaat toegevoegd, waarbij de temperatuur door uitwendig koelen tussen 30 en 35°C wordt gehouden.

15 Er wordt een nacht geroerd. Na toevoegen van 250 ml benzine wordt het uitgescheiden N-p-trifluormethylfenyl O-fenylcarbamaat met een smeltpunt van 161-163°C afgefiltreerd en onder verminderde druk gedroogd. [Verbinding no. 150].

20 De carbamaten met de formule 20 volgens tabel B worden op dezelfde wijze bereid.

Voorbeeld III.

16 gew.dln oximecyaanazijnzuurmethylester worden in 100 vol.dln azijnzuurethylester opgelost en er worden 30 gew.dln 3-chloor 4-trifluormethylfenylisocynaat in 100 vol.dln ethylacetaat aan toegevoegd.

25 Na toevoegen van 0,1 gew.dln triethyleendiamine wordt na 12 uren met petroleumether (50-70°C) verdund en gefiltreerd. Smeltpunt 167-169°C (ontleding) (verbinding no. 186).

30 De volgende oximecarbamaten worden op soortgelijke wijze als in voorbeeld III beschreven bereid.

Voorbeeld IV.



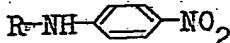
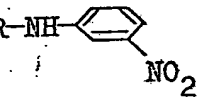
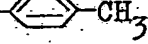
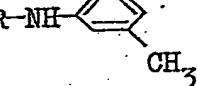
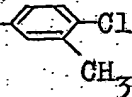
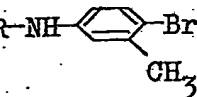
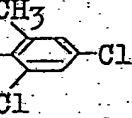
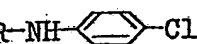
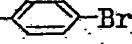
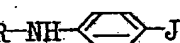
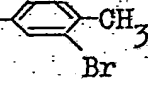
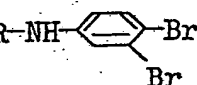
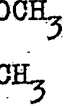
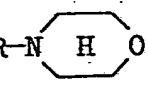
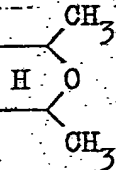
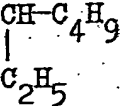

De actieve stof no. 6 wordt als volgt tot een 50-procents preparaat verwerkt.

35 50 g actieve stof worden met 40 g Bolus alba en 5 g fijn neergeslagen kiezelzuur (ZEOSIL), 3,5 g van een condensatieproduct uit 1 mol p-tert.octylfenol en ongeveer 8 molen epoxyethaan en 1,5 g 1-benzyl

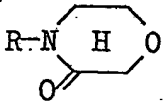
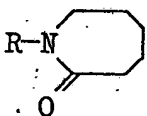
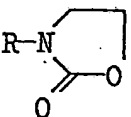
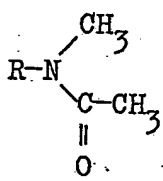
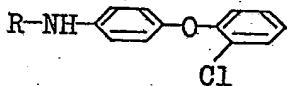
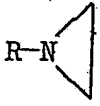
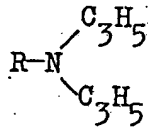
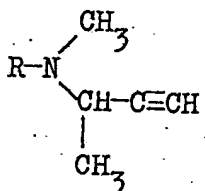
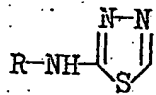
Tabel A

Verb. No.	R= $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-$	Smelt-punt. °C	Verb. No.	R= $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-$	Smp. °C
2.	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_2$	238-239	3.	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{CF}_3)$	213-215
4.	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	238-239	5.	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})(\text{Cl})$	245-247
6.	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	239	7.	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	192-193

vervolg tabel A

verb. no.	R = F ₃ C-  -NH-CO	smelt-punt °C	verb. no.	R = F ₃ C-  -NH-CO	smeltpunt °C
8	R-NH- 	>300	9	2-Hydroxy-4,6-dimethyl-pyrimidin-Addukt	224-226
10	R-NH- 	212-213	11	R-NH- 	268-269
12	R-NH- 	203-205	13	R-NH- 	240-242
14	R-NH- 	233-235	15	R-NH- 	242-243
16	R-NH- 	240-242	17	R-NH- 	274-276
18	R-NH- 	282-284	19	R-NH- 	234-236
20	R-NH- 	248-249	21	R-N- 	94-95
22	R-N- 	156	23	R-N- 	165-167
24	R-NH-CH ₂ -CH- 	0el	25	R-NH-CH ₃	190-191
26	R-NH-C ₂ H ₅	161-162	27	R-N- 	161-162



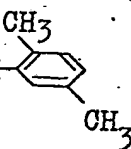
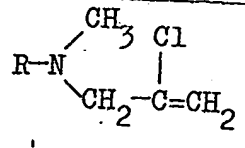
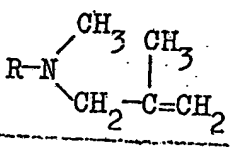
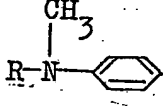
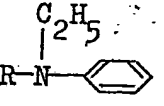
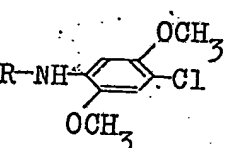
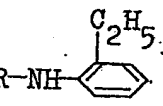
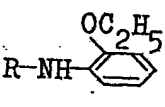
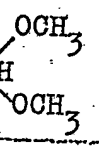
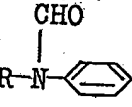
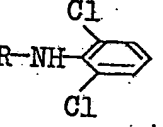
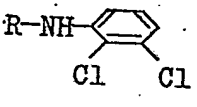
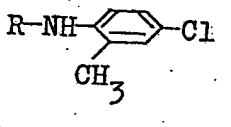
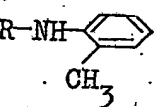
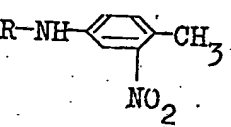
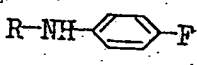
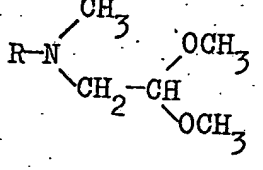
vervolg tabel A

verb. no.	R = $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}$	smelt-punt $^{\circ}\text{C}$	verb. no.	R = $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}$	smelt-punt $^{\circ}\text{C}$
28	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7$ (i)	172-173	29		110-112
30		124-125	31		167-169
32		110-113	33	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	196-197
34	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	196-198	35		190-192
36	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	182-184	37	$\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-\text{R}$	262-263
38	$\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{R}$	255-256	39	$\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{R}$	253-254
40	$\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{R}$	274-275	41		140
42		117-118	43		120-121
44	$\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	108	45		220-224

vervolg tabel A

verb. no.	R = $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}$	smelt-punt °C	verb. no.	R = $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}$	smelt-punt °C
46	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$	196-198	47	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{S}-\text{CH}-\text{COOCH}_3$	202-205
48	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3-\text{CH}_3$	190-195	49	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2\text{BrCl}-\text{CH}_3$	237-239 (Zers.)
50	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	251	51	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	225
52	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9(n)$	187-188	53	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OCH}_3$	238-239
54	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	155-158	55	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	340-342
56	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	216	57	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SCH}_3$	235-237
58	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$	222-223	59	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$	230-232
60	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{Cl}$	251-253	61	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5$	219-220
62	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$	240-241	63	$\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	126-127



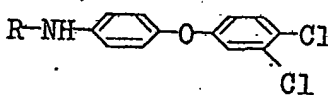
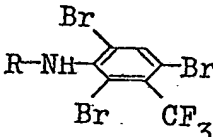
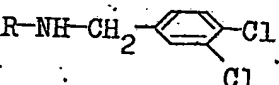
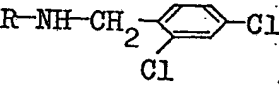
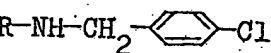
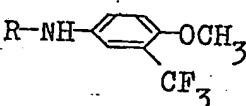
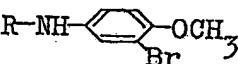

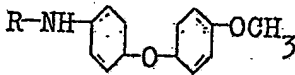
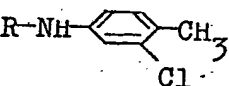
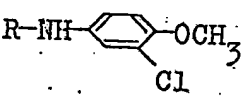
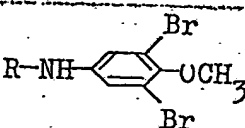
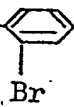
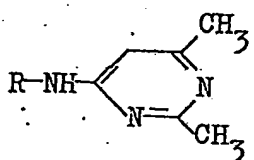
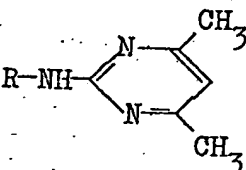
vervolg tabel A

verb. no.	R = F ₃ C-  -NH-CO	smeltpunt °C	verb. no.	R = F ₃ C-  -NH-CO	smelt-punt °C
64	R-NH- 	226	65	R-N- 	94-96
66	R-N- 	92-95	67	R-N- 	99-100
68	R-N- 	93-95	69	R-NH- 	228-230
70	R-NH-C ₁₂ H ₂₅	112-113	71	R-NH- 	213-214
72	R-NH- 	162-163	73	R-NH-CH ₂ -CH- 	91-92
74	R-N- 	135-136	75	R-NH- 	230-232
76	R-NH- 	234-235	77	R-NH- 	241-242
78	R-NH- 	225-226	79	R-NH- 	214-215
80	R-NH- 	218-220	81	R-N- 	0el.



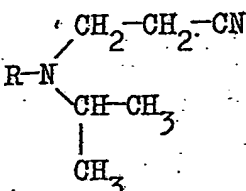
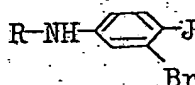
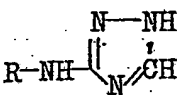
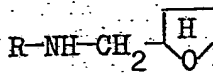
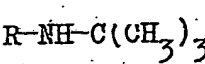
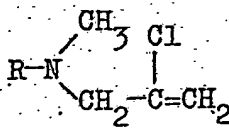
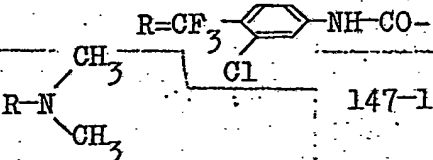
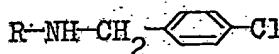
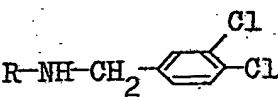
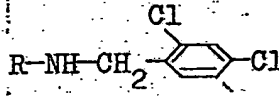
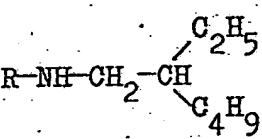
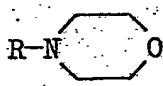
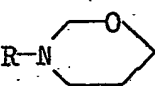
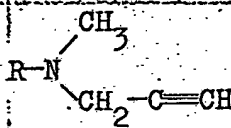
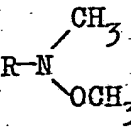
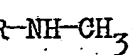
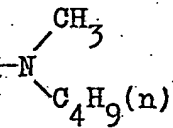
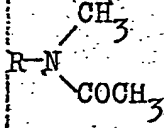
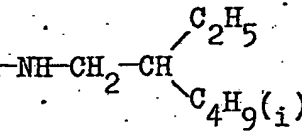
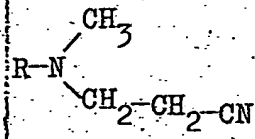
vervolg tabel A

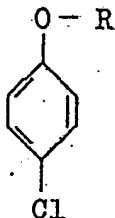
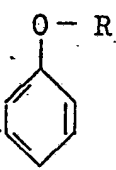
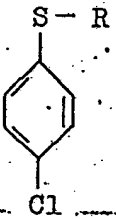
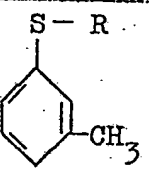
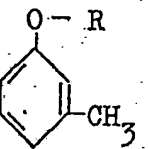
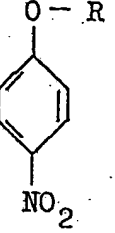
verb. no.	R = $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}$	smelt-punt $^{\circ}\text{C}$	verb. no.	R = $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}$	smelt-punt $^{\circ}\text{C}$
82		0e1	83		199-200
84		215-216	85		188
86		221-227	87		240
88		199-200	89		203-205
90		169-170	91		252-254
92		208-210	93		250-252
94		240-241	95		211-212
96		186-190	97		181-183
98		222-223	99		194-195

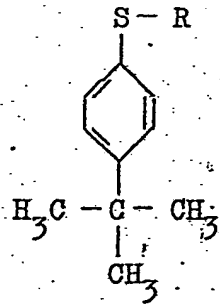
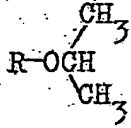
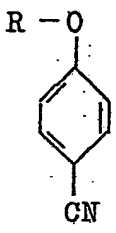
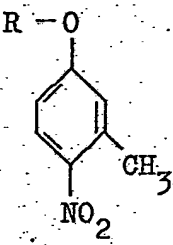
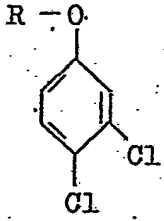
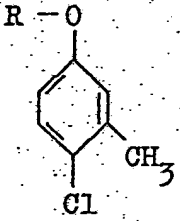
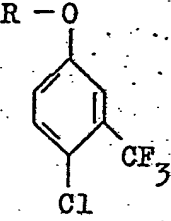
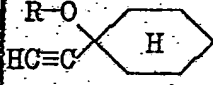
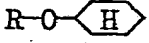

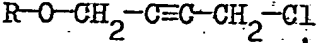
vervolg tabel A






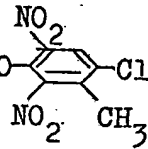
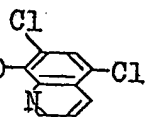


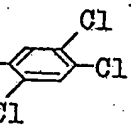
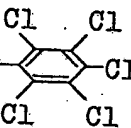
Verb. No.	R = F ₃ C-  -NH-CO	smeltpunt °C	Verb. No.	R = F ₃ C-  -NH-CO	smeltpunt °C
100	R-NH- 	198-199	101	R-NH- 	219-221
102	R-NH-CH ₂ - 	185-186	103	R-NH-CH ₂ - 	194
104	R-NH-CH ₂ - 	191-192	105	R-NH- 	193-197
106	R-NH- 	220-221	107	R-NH- 	182-184
108	R-N $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9(n) \end{matrix}$	80-82	109	R-N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9(n) \end{matrix}$	65-66
110	R-NH- 	192-196	111	R-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	142-143
112	R-N $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \end{matrix}$	157-159	113	R-NH- 	231-232
114	R-NH- 	214-215	115	R-NH- 	258
116	R-N $\begin{matrix} \text{Cyclohexyl} \end{matrix}$	124-125,5	117	R-NH- 	212-213
118	R-NH- 	222-223	119	R-NH- 	211-212

vervolg tabel A

verb. no.	R = F ₃ C-  -NH-CO	smelt-punt °C	verb. no.	R = F ₃ C-  -NH-CO	smelt-punt °C
120		138-139	121		245-246
122		> 310	123		152-154
124		209-212	125		94-96
126		147-148	127		189-190
128		174-175	129		184-186
130		Sdp. 130-131/0,1	131		126-127
132		136-136,5	133		90,5-92
134		90-92	135		146-147
136		108-110	137		137-139
138		Oel	139		111-113

Verb. No.		Smeltpunt °C	Verb. No.		Smeltpunt °C
151		170-171	152		161-163
153		147-151	154		149-151
155		151-153	156		135-138

verb. no.	$R = F_3C - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CO}$	smelt- punt °C	verb. no.		smelt- punt °C
157		129-130	158		99-101
159		155-158	160		145-147
161		131-133	162		170-172
163		138-140	164		89-100
165		102-105	166		175-177
167		0e1			

verb. no.	R= F ₃ C-  -NH-CO	smelt- punt °C	verb. nr.	R= F ₃ C-  -NH-CO	smelt- punt °C
168	R-O-CH  C ₂ H ₅	89-93	169	R-O-C ₂ H ₅	97-99
170	R-O-CH ₂ -C  NO ₂ 	123-125	171	R-O- 	102-103
172	R-O-CH ₂ -C≡CH	98-99	173	R-O- 	132-134
174	R-O-CH ₃	121-124	175	R-O-CH  	96-97
176	R-O-CH ₂ (CF ₂) ₉ -CHF ₂	100-102	177	R-O-CH ₂ -CF ₃	99-101
178	R-O- 	130-132	179	R-O-CH ₂ -CH=CH ₂	82-84
180	R-O- 	168-170			

verb. No.	$R = F_3C - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl} - \text{NH} - \text{CO} -$	smeltpunt °C
181	$R - O - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - Cl$	0el
182	$R - O - CH_3$	104-106
183	$R - O - CH(CH_3)_2$	92-93
184	$R - O - C \equiv C - H$	56-60
185	$R - S - C_6H_4 - Cl$	204-206

R = $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$					
Verb. No.		smelt. punt °C	Verb. No.		Smelt. punt °C
186	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{R}$	117-119	187	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{R}$	120-121
188	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{R}$	176-177	189	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{R}$	134-136
190	$\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{NO}-\text{R}$	83-84	191	$\text{H}-\text{C}=\text{NO}-\text{R}$	124-125
192	$\text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_2-\text{CH}=\text{NO}-\text{R}$	164-166 (Zers.)	193	$\text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_2-\text{CH}=\text{NO}-\text{R}$	166-167 (Zers.)

Verb. No.	R = $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CF}_3$	Smelt. punt S. p. °C
194	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\text{C}(\text{CN})=\text{NOR}$	150-152 (Zers.)
195	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}(\text{CN})=\text{NOR}$	165-166 (Zers.)

2-heptadecylimidazooldisulfonzuur als natriumzout in een pennenmolen tot een fijn poeder verwerkt. Dit kan men in willekeurige mate in water dispergeren.

Voorbeeld V.

- 5 Voor het aantonen van de vraatwerking van actieve verbinding n^o.6 worden de larven van drie typen schadelijke in verschillende proefopstellingen bloot gelegd aan de verbinding.

10 L₂-larven van *Prodenia litura* worden telkens met vijf tegelijk met een behandeld blad van *Malva silvestris* in een Petrischaal onderzocht, die voor het houden van een geschikte vochtigheid van de lucht ook een bevochtigd wattepropje bevat.

15 In een proef met *Orgyia gonostigma* worden jonge, in een pot geplaatste malveplanten toegepast, waarop de 5 L₃-proefdieren door een met een rubberhand aan de pot bevestigde cellofaanzak zijn gelocaliseerd. Dezelfde proefrangschikking wordt ook voor het onderzoeken van L₄-larven van de mexicaanse bonenkevers, *Epilachna varivestis*, toegepast. In dit geval wordt echter *Phaseolus vulgaris* als proefplant toegepast.

20 De resultaten van de proeven zijn in de vorm van tabellen aangegeven, waarin de waarden van het gedode percentage, de concentratie van de actieve stof in dpm en de proefduur in dagen zijn aangegeven.

1) *Prodenia litura*

	Concentratie (dpm)	Percentage gedood na 1	en	2 dagen
	800	100		100
25	400	100		100
	200	60		80
	100	0		0

2) *Orgyia gonostigma*

	Concentratie (dpm)	Percentage gedood na 2	en	5 dagen
30	800	100		100
	400	100		100
	200	80		80
	100	80		80

3)

3) Epiladna varivestis

Concentratie (dpm)	Percentage gedood na 2 en 5 dagen
800	100
400	100
200	60
100	0

Andere soortgelijk: gebouwde diarylurea werken eveneens op de boven beschreven wijze.

Voorbeeld VI.

De actieve stoffen nos. 1, 2, 4, 5 en 13 vertonen tegen de lintwurm *Hymenolepis nana* bij de muis de onderstaande ED₅₀ en LD₅₀ respectievelijk de onderstaande therapeutische index

Verbinding no.	ED ₅₀ in mg/kg	LD ₅₀ muis mg/kg	Therapeutische index
1	20	< 1000	< 50
2	20	~ 2000	~ 100
3	20	~ 1000	~ 50
4	30	< 1000	~ 25
5	20	~ 1000	~ 50
13	30	> 2000	> 60

Voorbeeld VII.

De verbinding no. 2 toont tegen slakken in kleine concentraties (1 dpm en minder) een goede dodende werking (proeforganisme: *Australorbis glabratus*).

Voorbeeld VIII.

De onderstaande urea vertonen tegen *Staphylococcus aureus* de onderstaande bacteriostatische of bactericide remwaarden in dpm.

Verbinding no.	Remconcentraties in dpm <i>Staphylococcus aureus</i> Stase/cidie
1	0,001/ ~ 0,01
2	0,01/ ~ 0,01
3	0,03/ ~ 0,03
4	0,003/ 0,003
29	0,003/ 0,003
6	0,003/ 0,003
7	0,03/ 0,1
8	0,1/ 0,1
5	0,003/ 0,003
13	0,01/ ~ 0,01
14	0,03/ 0,03

Voorbeeld IX.

Dat de o-plaats ten opzichte van de NH-CO-groep in de p-trifluor-methylfenylurea niet mag zijn bezet, toont de onderstaande vergelijking met een reeds bekend ureum, wat betreft de bacteriostatische werking:

5

Remconcentratie in dpm
Staphylococcus aureus
Stase/cidie

Verbinding met de formule 14
(volgens de uitvinding)

0,01/0,01

10

verbinding met de formule 21
(Amerikaans octrooischrift
no. 2.745.874)

3/3

Het reeds bekende ureum is derhalve ongeveer 300 maal minder werkzaam dan het ureum volgens de uitvinding.

15

Voorbeeld X.

De actieve stoffen nos. 2, 7 en 8 vertonen tegen Aedes aegypti (mug-larven) ster dodende werkingen bij de volgende concentraties:

Verbinding no.

Concentratie nodig voor doden in dpm

2

0,06

20

7

0,04

8

0,03

De verbinding no. 8 vertoont een werkingssterkte, die in dezelfde grootteorde ligt, als die van DDT.

Voorbeeld XI.

25

Groeiproef.

Steriele rondjes katoen (3,0 g) met een diameter van 4 cm worden ieder met 0,1 ml van een suspensie van Staphylococcus aureus, die 50 gew.% steriel runderserum en 10^4 kiemen bevat, geënt en 1 uur bij 37°C gedroogd. Hierna wast men in een laboratoriuminrichting bij een badverhouding van 1 : 20 met 4 g per liter van een op basis van dodecylbenzeensulfonaat opgebouwd wasmiddel, dat 1 gew.% van de verbinding no. 130 bevat, 15 minuten bij 45°C. Hierna spoelt men 15 minuten in dezelfde badverhouding bij 45°C en driemaal telkens 5 minuten bij 20°C. De weefselrondjes worden hierna tussen steriel filtreerpapier gedroogd.

30

35

De remanente werking wordt als volgt bepaald:

De rondjes worden op agarplaten gelegd, die met 18 uren oude culturen van Staphylococcus aureus van te voren zijn geënt. Deze platen worden hierna 24 uren bij 37°C bebroed.

Resultaat:

De met de verbinding no. 130 behandelde rondjes vertonen geen koloniën van Staphylococcus aureus en vormen op de agar een van bacteriën vrije hof. Wast men in het bōgen beschreven voorbeeld bij 95°C in plaats van 45°C, dan verkrijgt men soortgelijke resultaten, waarbij de verbinding no. 130 ook door de verbindingen 1, 4 of 20 kan worden vervangen.

De genezende werking (temperatuur, waarbij wordt gewassen) wordt als volgt bepaald:

4 met een van de bovenvermelde verbindingen behandelde rondjes worden ieder op een agarplaat ("Brain Heart Infusion Agar" + 0,1 gew.% gist per liter agar) gelegd en bij 37°C bebroed.

Na een uur worden bij twee platen de rondjes verwijderd en alle 4 de schalen nog 24 uren bij 37°C bebroed.

De beide agarplaten met de 1 uur verblijvende rondjes geeft men aan als proefplaten, die met de 24 uren hierop blijvende rondjes als duurcontactplaten.

Resultaat:

Zowel op de beide proefplaten als op de duurcontactplaten zijn geen kolonies van Staphylococcus aureus aanwezig.

Past men in plaats van katoen rondjes die uit Nylon toe, dan verkrijgt men soortgelijke curatieve werkingen.

Aantal kiemen in het waswater: 0,1 ml van het waswater (de was gedaan bij 45°C) wordt op steriele agarplaten ("Brain Heart Infusion Agar" + 0,1 gew.% gist per liter agar) op een plaat gebracht. Na bebroeden gedurende 24 uren bij 37°C stelt men op de plaat geen koloniën Staphylococcus aureus vast, voor zover aan het waswater 4 g per liter van het wasmiddel, dat 1 gew.% van de bovengenoemde verbindingen bevat, is toegevoegd.

Voorbeeld XII.

De verbindingen nos 21, 43, 109, 126 en 148 vertonen in een kas bij de pre- en postemergence-werkwijze de onderstaande werkingen.

-tabel -

Conc. (g AS/ha)	1									
	0.5					2				
	126	126	43	109	21	126	43	109	21	148
Preparat										
Proefplanten										
Triticum	8	9	1*	3	7	9	3*	4	7	5
Hordeum	7	8	3	1	4	9	3*	2	5	4
Avena	5	5	3*	3	6	9	6	3	4	3
Zea	2*	4	1*	1	2*	5	1*	1*	4	5
Oryza	4	4	4	3	4	4	5	4	5	2
Digitaria	9**	9	7**	2	5	9**	4	2	5	2
Sorghum	2*	4	3	2	5	4	4	3	5	3
Linicum	7**	8	1	2	7**	8	8**	5	6	4
Linicum	9**	9	5	4	7**	9	7	3	8	5
lopecurus	3	5	1	2	3	5	1	3	4	5
Cyperus veg.	2	4	1	3	1	4	1	4	1	4
Cynodon veg.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Beta	4	9	4	1	9	9	9**	3	9	7
Gallium	1	2	2	1	8**	3	3	1	9	2
Calendula	8**	9	1	1	9**	9	5	3	9	8
Chrysanthemum	5	8	1	1	9**	9	3	3	9	4
Linum	9**	9	1*	1	9**	9	9**	9	9	9
Brassica	9**	9	7**	5	4	9	9**	3	9	9
Ipomea	9**	9	1*	1	1*	9	9**	1	9	9
Daucus	9**	9	1*	1	1*	9	9**	9	9	9
Stellaria	1*	1	1*	1	1*	9	1*	9	9	9
Soja	4	1	1*	1	4	9	1*	9	9	9
Baumwolle	1*	1	1*	1	1*	9	1*	9	9	9
Amaranthus	9**	1	9**	9	1	9	9	9	9	9

017189

Conc. (kg/ AS/ha)	1									
	0.5					2				
Preparant	126	126	43	109	21	126	43	109	21	2.5
Testplanten	126	43	109	21	126	43	109	21	148	109
Triticum	7	9	5	4	5	9	5	5	3	6
Hordeum	6	8	4	4	1	9	6	5	2	5
Avena	4	5	5	4	1	9	7	5	3	4
Zea	2*	2	1*	1*	1	3	1	3	4	5
Oryza	4	7	9	3*	2	9	7	4	4	5
Digitaria	9**	9	6	9**	2	9	9	3	4	5
Sorghum	3*	5	5	6	1	9	9	4	8	5
Panicum	8**	9	5	4	1	9	6	9	5	5
Poa	9**	9	7**	5	1	9	7	6	3	4
Alopecurus	5	8	2	4	6	9	7	7	6	9
Cyperus veg.	1	2	2	2	2	3	2	5	7	4
Cynodon veg.	2	3	2	4	1	4	3	8	2	6
Beta	9	9	7	9**	5	9	9	9	7	9
Galium	3	6	3	9**	2	9	5	4	7	9
Calendula	9**	9	3	9**	3	9	9	8	6	9
Chrysanthemum	9**	9	3	9**	7	9	9	9	9	9
Linum	6	9	6	9**	5	9	9	9	4	9
Brassica	9**	9	9**	9**	8	9	9	9	8	9
Ipomea	9**	9	7**	7**	3	9	9	9	7	9
Daucus	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
Stellaria	9**	9	9**	9**	4	9	9	9	9	9
Soja	9**	9	5	7**	4	9	9	9	9	9
Baumwole	8**	9	7	7**	4	9	9	9	9	9
Amaranthus	9**	9	9**	9**	1	9	9	9	9	9

De verbinding no.126 vertoont in een veldproef bij de premergence werkwijze de onderstaande werkingen:

Opgebrachte hoeveelheid (kg/AS/Ha)	0,5	1,0	2,0
Onkruid:			
Galinsoga	6	8**	9
Urtica	7**	8**	9
Amaranthus	7**	9**	9
Chenopodium	7**	9**	9
Senecio	8**	-	-
Gekweekte planten:			
Raaigras	3	4	6
Katoen	1*	1*	3
Stokbonen	1*	2*	2
Tarwe	1*	1*	1
Soja	1*	1*	1
Mais	1*	1*	1

Noot : 1 = geen werking
 5 = middelmatig schade
 9 = planten totaal beschadigd.

Voor de met * aangegeven gekweekte planten is een selectieve toepassing van het betreffende preparaat in de overeenkomstige concentraties mogelijk, terwijl de met ** aangegeven typen onkruid ongevoelig zijn.

5

Voorbeeld XIII.

Chemosterilantiaproef: 50 pas uitgekomen, nog niet gevoerde vliegen worden in een 17 x 10 x 10 grote kunststof kooi gebracht, die een drinkbank met water en een papieren schaal met 500 mg van het op suiker geformuleerde proefpreparaat bevat.

10

De suikerformulering wordt door oppipetteren van 1 ml van een 1-procents oplossing in aceton op 500 mg kristalsuiker in een mortier en verwrijven met de stamper bereid. Na afdampen van het oplosmiddel wordt het residu uit suiker en actieve verbinding een tweede maal verwreven en verpoederd.

15

Na 3 dagen blootstellen verkrijgen de vliegen een krachtvoer, bestaand uit gedroogd ei, gedroogde melk en suiker.

10 dagen na het begin van de proef verkrijgen de vliegen een medium om eieren op te leggen. Dit bestaat uit wattetampons, die zijn gedrenkt in een gistsuspensie in magere melk. De binnen 15 uren gelegde eieren worden afgespoeld en op rondjes filtreerpapier opgevangen. Ze blijven 24 uren in een Petri schaal toegedekt. Hierna worden onder het binoculair uitgekomen en niet uitgekomen eieren geteld en het uitgekomen percentage berekend.

De verbinding no.56 geeft hierbij de onderstaande resultaten.

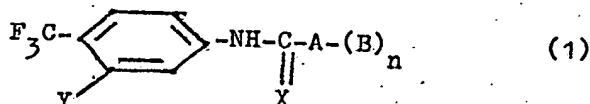
25	Conc. in %	Percentage niet uitgekomen eieren
	1	93
	0,1	86
	0,05	83

30 Een soortgelijke werking verkrijgt men met de verbindingen nos 6,17,18, 99 en 100.

C O N C L U S I E S

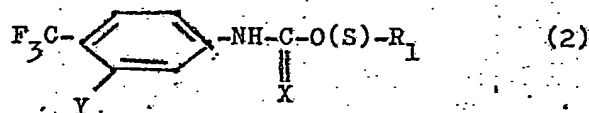
1. Werkwijze voor het bereiden van biocide preparaten, met het kenmerk, dat men hiervoor als biocide verbinding ten minste één verbinding toepast met de formule

35



waarin Y een waterstofatoom, een fluor-, chloor-, broom- of jodium-
 atoom, A en X een zuurstof- of zwavelatoom, B een eventueel door een
 of meer heteroatomen onderbroken koolwaterstofradikaal, waarbij $n = 1$,
 of A een zuurstofatoom, B de groepering $-N=C<$ is, waarbij $n = 1$, of
 5 waarin A een al dan niet gesubstitueerde aminogroep, waarbij $n = 0$,
 voorstellen, alsmede eventueel nog een of meer oplos-, disperseer-,
 emulgeer-, bevochtigings-, hecht-, verdikkingsmiddelen, alsmede boven-
 dien nog andere bekende biocide middelen.

10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
 dat men hiervoor een verbinding gebruikt met de formule



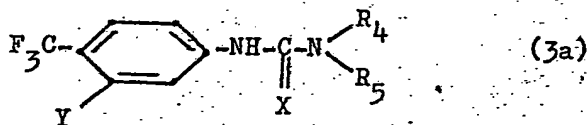
15 waarin R_1 een eventueel gesubstitueerd alifatisch, aralifatisch,
 aromatisch of heterocyclisch radikaal voorstelt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
 dat men hiervoor een verbinding gebruikt met de formule



25 waarin R_2 een waterstofatoom, de hydroxyl- of een alkoxygroep, een
 acylgroep of een alifatische groep voorstelt, en R_3 een eventueel ge-
 substitueerde alifatische, aralifatische, aromatische of heterocycli-
 sche groep voorstelt of waarin R_2 en R_3 samen met het met hen verbon-
 den stikstofatoom een heterocyclische ring met 5 - 7 atomen voorstelt,
 met dien verstande, dat beide resten R_1 en R_2 - indien $\text{Y} = \text{H}$ - niet
 tegelijk methylresten voorstellen.

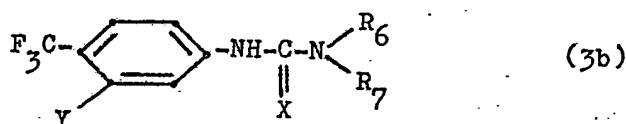
30 4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
 dat men hiervoor een verbinding gebruikt met de formule



35 waarin R_4 een waterstofatoom, de hydroxyl- of een alkoxyrest of een

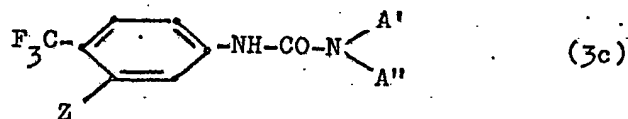
alifatische rest en R_5 een alifatische rest voorstellen, met dien verstande, dat beide resten R_4 en R_5 - indien $Y = H$ - niet tegelijk methylresten voorstellen.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als actieve component tenminste één verbinding gebruikt met de formule



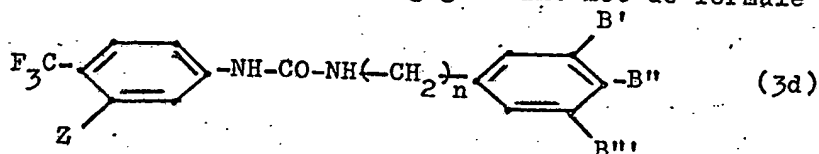
waarin R_6 een waterstofatoom en R_7 een eventueel gesubstitueerde fenyl- of fenylalkylgroep voorstellen, alsmede de addukten ervan met dimethylformamide of 2-hydroxy 4.6-dimethylpyrimidine.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men hiervoor een verbinding gebruikt met de formule



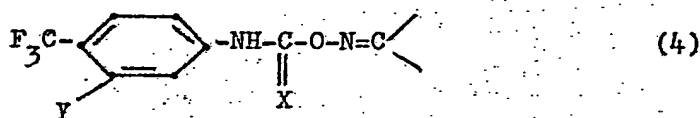
20 waarin Z een waterstof- of chlooratoom, A' een waterstofatoom of de methylgroep, A'' een alkyl-, alkenyl- of alkynylrest met 1 - 8 koolstofatomen, de methoxy- of een acylrest met 1 - 4 koolstofatomen, of de rest $-\text{N}(\text{A}')(\text{A}'')$ de morfoline- of isomorfolinerest voorstellen, met dien verstande, dat beide resten A' en A'' - indien $Y = H$ - niet tegelijk methylresten voorstellen.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men hiervoor een verbinding gebruikt met de formule



30 waarin Z een waterstofatoom of chlooratoom voorstelt, B' een waterstofatoom, een CF_3 -, CH_3 -groep en chloor- of broomatoom, B'' een waterstofatoom, een CF_3 -groep, een chloor- of broomatoom, de NO_2 - of de p-nitrofenoxyrest voorstelt en B'' dezelfde betekenis heeft, als B' en n 0 of 1 voorstelt.

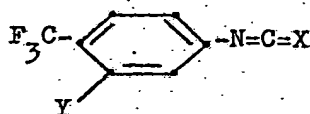
8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men hiervoor een verbinding gebruikt met de formule



10 waarin in de groepering $\text{N}=\text{C}$ tenminste een van de beide valenties met een alifatische, aralifatische of aromatische rest en de andere valentie ook met waterstof zijn verzadigd, of waarin de beide valenties samen met het koolstofatoom tot een carbo- of heterocyclische ring met 5 - 7 atomen gesloten kunnen zijn.

9. Werkwijze voor het bereiden van biocide verbindingen, met het kenmerk, dat men verbindingen met de formule 1 bereidt.

15 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men een isocyanaat met de formule



- 25
- a) met een alifatische, aralifatische, aromatische of heterocyclische alcohol of thioalcohol of
 - b) met een alifatisch, aralifatisch, aromatisch of heterocyclisch amine of
 - c) met een oxime, alkylhydroxylamine of met hydroxylamine omzet, waarbij het omzettingsprodukt uit hydroxylamine eventueel verder met alkyleringsmiddelen kan worden omgezet.

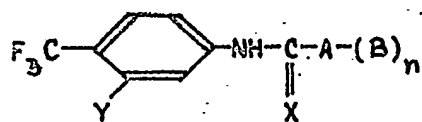
30 11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men in plaats van de isocyanaten de overeenkomstige carbaminezuurhalogeniden omzet, bij voorkeur bij aanwezigheid van een halogeenwaterstofacceptor.

35 12. Werkwijze voor het bestrijden van schadelijke organismen, met het kenmerk, dat men hiervoor als herbiciden, desinfectiemiddelen, sanitizers, insecticiden, acariciden, preparaten voor het beschermen van planten, preparaten voor het verzorgen van de hygiene, preparaten tegen endo- en ectoparasieten, voor het bestrijden

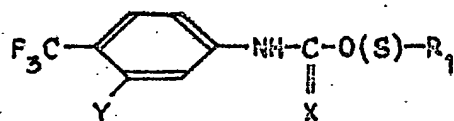
5 van termieten, voor het bestrijden van coccidiose, als preparaten voor het ontsmetten van zaad, preparaten voor het beschermen van hout en/of chemosteriliseermiddelen de volgens conclusies 1 - 8 verkregen preparaten, c.q. de volgens conclusies 9 - 11 verkregen verbindingen toepast.

Vervolg klassen: 124 bg 18 f 3; 124 bg 18 f 4; 124 ob 10; 124 cc;
124 ha 2 b 1; 124 hb 2 a; 124 hb 3 d 2; 124 hb 4;
124 hb 4 a; 124 hb 34 b 2 b 5 f 4 g 3;
124 hb 34 b 2 b 5 f 2 b; 124 hb 37 b 8; 124 hb 7 f;
124 hb 7 f 1; 124 hb 24 d 2 c 2; 124 hb 41 a 2 c).

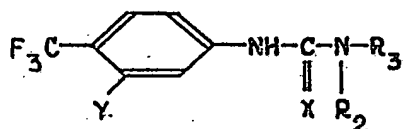
1.



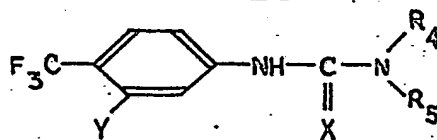
2.



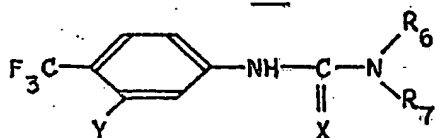
3.



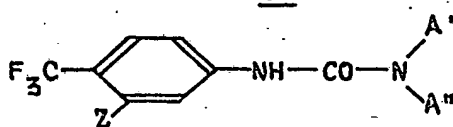
3a.



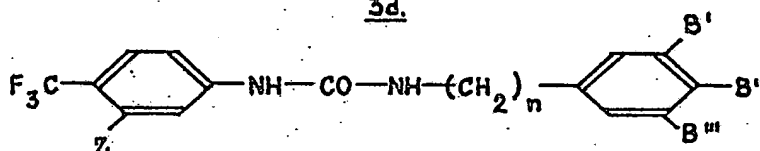
3b.



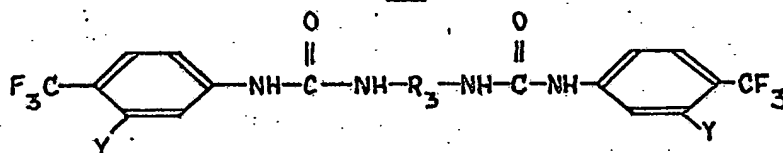
3c.



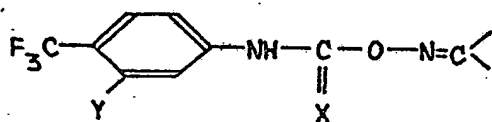
3d.



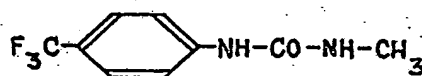
3e.



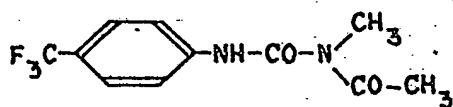
4.



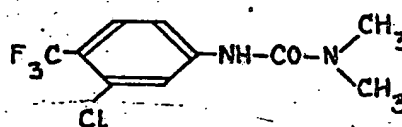
5.



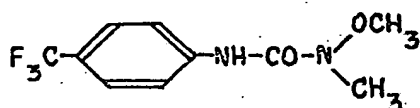
6.



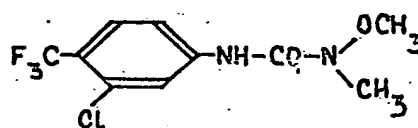
7.



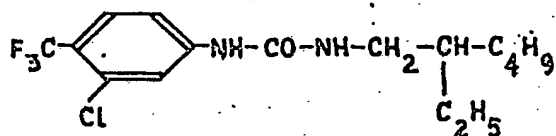
8.



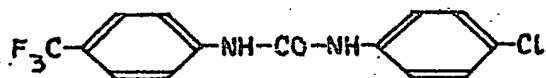
9.



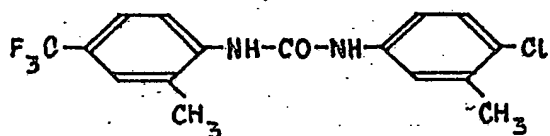
10.



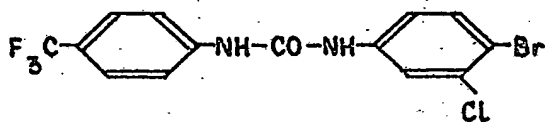
11.



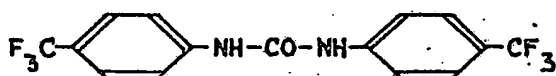
12.



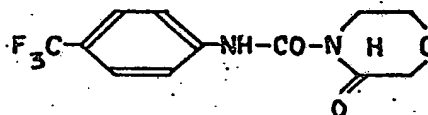
13.



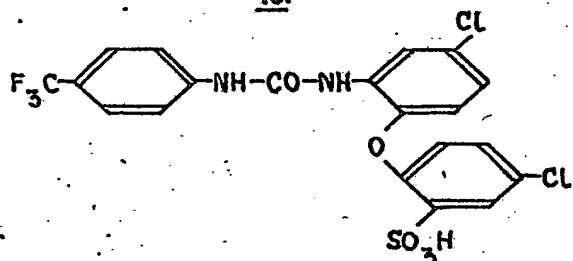
14.



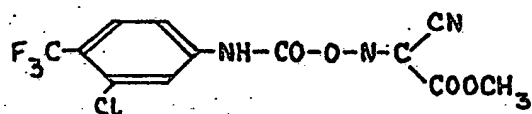
15.



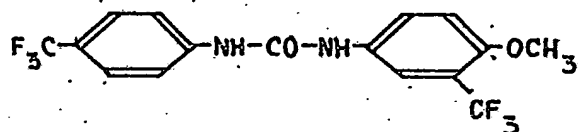
16.



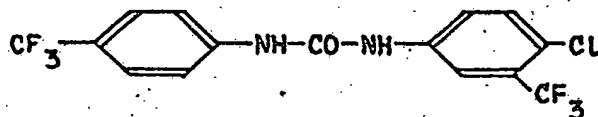
17.



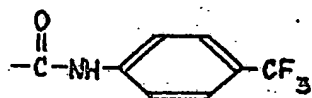
18.



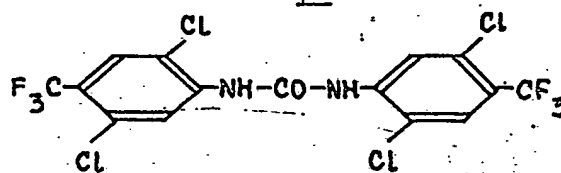
19.



20.



21.



PATENT SPECIFICATION

(11) 1250 624

1250 624

NO DRAWINGS

- (21) Application No. 48871/68 (22) Filed 15 Oct. 1968
 (31) Convention Application No. 14462 (32) Filed 17 Oct. 1967
 (31) Convention Application No. 15963 (32) Filed 15 Nov. 1967 in
 (33) Switzerland (OH)
 (45) Complete Specification published 20 Oct. 1971
 (51) International Classification A 01 n 9/20, 9/22; A 61 k 27/00 // C 07 c
 127/12, 157/02, 125/00



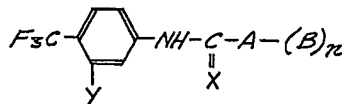
(52) Index at acceptance

A5E 1A2N1 1A2N4 1A3A 1A3B 1A3C 1A3D 1A3E 1A3F
 1A3G 1A3H 1A5A1 1A5A2 1A5B2 1A5B3 1C15A1
 1C15A2 1C15A5 1C15A7 1C15A8 1C15B1 1C15B2
 1C15B3 1C15O1 1C15D1 1C15D2 1C15D3 1C2D
 1C5E 1C5G 1C5H 1C5J 1C5P 1C7E 1C7F 1C7K
 1C7L 1C7P
 A5B 38Y 390 391 420 422 426 42X 42Y 432 43X 43Y
 440 44X 44Y 460 46X 46Y 480 481 482 483
 484 48X 48Y 490 491 493 49X 49Y 500 501
 502 503 504 50X 50Y 510 511 51X 51Y 520 521
 522 524 52X 52Y 530 531 53X 53Y 540 541 542
 544 546 54X 54Y 564 565 566 567 56Y 586 58Y
 595 596 597 59Y 606 60Y 646 64X 64Y 656 65Y
 666 66Y
 C2C 171—191—280 171—196—285 171—27X—289
 172—192—282 172—194—284 172—271—274
 174—187—278 175—194—287 176—186—279
 177—271—279 17X—186—272 17X—27X—287
 180—195—276 184—19X—274 19X—191—270
 200 202 213 215 220 221 222 225 226 227 22Y
 246 250 251 252 255 256 25Y 311 313 314 31Y
 326 332 338 340 341 342 345 346 34Y 351 352
 355 364 366 368 36Y 373 37Y 380 379 591 593
 594 626 627 62X 658 65X 661 66X 694 71X 71Y
 727 751 753 75X 76X 78Y 790 791 79Y KB KD
 KF KN KS KT KV RB SM

(54) BIOCIDAL PREPARATIONS COMPRISING TRIFLUOROMETHYL OXIME CARBAMATES AND UREAS

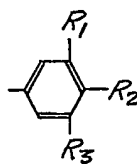
(71) We, CIBA-GEIGY A.G., formerly known as CIBA Limited, a Body Corporate organised according to the laws of Switzerland, of Postfach 4000 Basle 7, Switzerland, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The present invention provides biocidal preparations which comprise, as the active ingredient, a compound of the formula

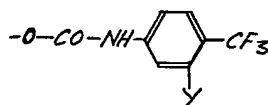


wherein Y denotes a hydrogen, fluorine, chlorine, bromine or iodine atom, X denotes an oxygen or sulphur atom and, in the oxime-carbamates represented by the above general formula when n=1, A denotes an oxygen atom and B denotes the grouping

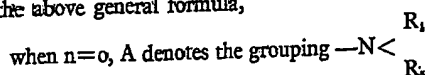
$\text{—N}=\text{C}<\begin{matrix} \text{B}' \\ \text{B}'' \end{matrix}$ in which B' is a hydrogen atom, an alkyl, carbalkoxy or carbocycloalkoxy radical and B'' is an alkyl or cyano radical or the group



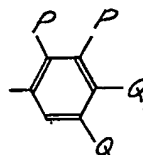
wherein R_1 and R_3 , which may be the same or different, are hydrogen or halogen atoms and R_2 is a hydrogen or halogen atom, NO_2 group or the group



5 in which Y has the meaning given above, or B' and B'' together with the carbon atom to which they are bonded form a cycloalkyl ring or in the ureas represented by the above general formula,



10 wherein R_1 represents a hydrogen atom or a hydroxyl, alkoxy, acyl or aliphatic radical and R_2 is a member selected from the group comprising aliphatic radicals, araliphatic, aromatic or heterocyclic radicals, each of these groups being unsubstituted or substituted by one or more substituents which may be the same or different, selected from the group comprising halogen atoms, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy, C_1-C_4 alkylthio and acetyl radicals, or wherein R_1 and R_2 together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a heterocyclic ring having up to 7 members, one of which may be a further hetero atom, for example, aziridine, pyrrolidine, piperidine, morpholine, N^1 -alkyl-piperazine, N^1 -phenyl-piperazine, azepine, piperidone and dioxopiperazine rings, with the proviso that both residues R_1 and R_2 should not simultaneously represent methyl groups if Y represents a hydrogen or chlorine atom, and that if R_1 represents a hydrogen atom, Y represents a hydrogen or chlorine atom and X represents an oxygen atom R_2 does not represent

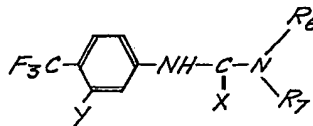


(VI)

25 wherein both P's represent hydrogen or halogen atoms, one Q represents a halogen atom or a trifluoromethyl or nitro group and the other Q represents a hydrogen or halogen atom or an alkoxy group, in admixture or conjunction with 2/a solid carrier and/or a liquid carrier, which liquid carrier comprises a solvent and a dispersing agent.

30 The biocidal preparations also comprise one or more of the following additives: an emulsifier, a wetting agent, an adhesive, a thickener and another biocidal agent.

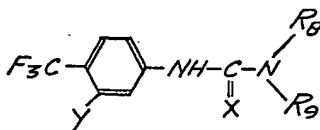
Of particular significance as herbicides and bactericides are compounds of the formula



II

35 wherein X and Y have the meaning as hereinbefore defined, R_6 represents a hydrogen atom, a hydroxyl or alkoxy residue or an aliphatic residue and R_7 represents an aliphatic residue with the proviso that both residues R_6 and R_7 should not simultaneously represent methyl groups if Y represents a hydrogen atom.

Compounds of the formula

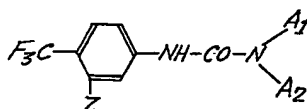


III

exhibit insecticidal, bactericidal and chemotherapeutic, especially coccidiostatic and vermifugal, properties. In this formula, X and Y have the meaning as hereinbefore defined, R_8 represents a hydrogen atom and R_9 represents a phenyl or phenylalkyl residue which may be unsubstituted or substituted by one or more substituents, which may be the same or different, selected from the group comprising fluorine, chlorine, bromine and iodine atoms, $-\text{CF}_3$, NO_2 , C_1-C_8 alkyl, C_1-C_8 alkylthio, C_1-C_8 alkoxy and acetyl radicals, with the proviso that if R_8 represents a hydrogen atom, Y represents a hydrogen or chlorine atom and X represents an oxygen atom R_9 does not represent a phenyl radical of the formula VI above.

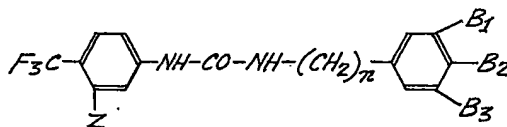
If R_9 represents a substituted phenyl or phenylalkyl residue adducts may be formed, for example, with dimethyl formamide or 2-hydroxy-4,6-dimethyl pyrimidine.

The formulae (III) and (III) in particular include compounds of formulae



(IV)

and



(V)

In these formulae the symbols denote the following: Z denotes a hydrogen or chlorine atom, A_1 denotes a hydrogen atom or a methyl group, A_2 denotes an alkyl, alkenyl or alkynyl residue having up to 8 carbon atoms, the methoxy residue or an acyl residue having up to 4 carbon atoms, it also being possible for the residue

$-\text{N} \begin{smallmatrix} A_1 \\ A_2 \end{smallmatrix} <$ to represent the morpholino or isomorpholino residue; B_1 denotes a

chlorine or bromine atom or a $-\text{CF}_3$ or $-\text{CH}_3$ residue, B_2 denotes a hydrogen, chlorine or bromine atom or a $-\text{CF}_3$ or NO_2 residue, and B_3 has the same significance as B_1 , and n represents 0 or 1.

The agents which contain the active substances of formula (I) act as a general microbiocide. They may, for example, be used to protect timber, wool, paper, textiles, hides, plastics, synthetic fibres, rubber, dyestuffs or dye pastes, building materials, adhesives, oils, waxes, cork, cosmetics and detergents against being spoilt by bacteria and fungi.

The agents of the invention furthermore counteract attack by moths, and act as an ingested agent in plant protection, as an agent against tapeworms, liver flukes, nematodes, and anopheles (larvae), against the various excitants of coccidiosis, as a timber protection agent in storage protection, as seed pickles, as an anti-caries agent, as chemical sterilising agents, and against molluscs, lampreys, tube-dwelling worms, mussels, algae, hydroids, water snails and land snails, termites, ticks, amoebae, schistosomes, salmonellae, trichomonades, filaria, protozoa, plasmodia, trematodes, trypanosomes, viruses and the like.

As has already been mentioned above, the carbamic acid derivatives according to the present invention show a pronounced action against harmful organisms of the plant and animal kingdom. In particular, the compounds are active against bacteria, fungi, fungal spores, worms, insects and snails. The carbamic acid derivatives according to the invention thus have a broad spectrum of action as pesticides.

Herein it proves particularly advantageous that the carbanilic acid derivatives of the invention do not show any poisonous side-effects either towards useful plants or towards warm-blooded animals, at the concentrations required for anti-parasitary use. This makes it possible to use these carbanilates for combatting harmful organisms on a broad basis, for example in plant protection, in timber protection, for the preservation of the most diverse technical products, for the protection of fibrous materials against harmful microorganisms, for the preservation of agricultural products, as disinfectants in veterinary medicine, and in general hygiene and body care.

Herein it is of particular importance that the carbanilic acid derivatives according to the invention do not lose their bactericidal and fungicidal activity in the presence of albuminous substances and soaps. The compounds of the invention do not have an objectionable intrinsic odour and are well tolerated at least by healthy skin.

As examples of the use of the compounds of the invention in plant protection there may be mentioned the treatment of plant seeds and of wholly or partially developed plants as well as of the soil in which the plants grow, against harmful organisms, especially against harmful fungi, fungal spores, bacteria, nematodes and insects, and again the absence of phytotoxic side-effects at the active concentrations of the protective substances of the invention should be emphasised.

Amongst the technical products which may be preserved and/or disinfected with the aid of the carbanilic acid derivatives of the invention, the following may be selected as examples: textile aids and/or textile finishes, glues, binders, paints, thickeners, dyeing pastes or printing pastes and similar preparations based on organic and inorganic dyestuffs or pigments, including those which contain casein or other organic compounds as admixtures. Wall paints and ceiling paints, for example those containing an albuminous colour binder, are also protected against attack by pests by adding the new compounds.

Furthermore the carbanilic acid derivatives of the invention may be used to protect fibres and textiles, and in this use they are adsorbed on natural and synthetic fibres and there develop a durable action against harmful organisms, for example fungi, bacteria and insects. At the same time the ureas may be added before, simultaneously with, or after a treatment of these textiles with other substances, for example colour pastes, printing pastes, or finishes. The carbanilic acid derivatives according to the invention are in special measure able to protect wool fibres against moths and other ingestion pests. They for example show an outstanding action against moth larvae when applied to the fibre from an acetone solution or after adsorption on to the fibre from an aqueous bath in the presence of an emulsifier and/or detergent.

The carbanilic acid derivatives of the invention may also be employed as preservatives in the cellulose and paper industry, *inter alia* for the prevention of the known slime formation caused by micro-organisms in the apparatus used for the production of paper.

The present invention further provides materials for combatting pests, for example harmful fungi, fungal spores, bacteria, worms, representatives of the order Acarina and insects, which as the active constituent contain at least one carbanilic acid derivative of general formula (I) together with optionally at least one of the following additives: solvents, solid, liquid or gaseous diluents, adhesives, emulsifiers, dispersing agents, cleansing agents, wetting agents or further pesticides such as fungicides, bactericides, herbicides, acaricides and insecticides, as well as fertilisers.

Depending on the nature of the additives with which the carbanilates of the invention are combined in the agents according to the invention, compositions are obtained which are particularly suitable for cleaning, disinfection or body care.

Thus, for example, detergents and cleansing agents having an excellent anti-bacterial and/or anti-mycotic action are obtained by combining the carbanilic acid derivatives according to the invention with detergents and/or surface-active substances. The compounds of general formula (I) may, for example, be incorporated into soaps or be combined with soap-free detergents and/or surface-active substances.

The following may, for example, be mentioned as examples of soap-free detergent compounds which can be used mixed with the new carbanilic acid derivatives: alkylarylsulphonates, tetrapropylbenzenesulphonates, fatty alcohol sulphonates, condensation products of fatty acids and methylaurine, condensation products of fatty acid with hydroxyethanesulphonate salts, fatty acid-albumen condensation products, and primary alkylsulphonates; non-ionic products, for example condensation products of alkylphenols and alkylene oxides, as well as cationic compounds. The new carbanilic acid derivatives can also be used in industrial detergents, say together with a condensed phosphate, for example 20—50% of alkali tripolyphosphate, but also in

the presence of an organic lyophilic polymer and a substance which increases the dirt carrying power of the wash liquor, for example an alkali salt of carboxymethylcellulose.

At the same time, not only is the antibacterial and/or anti-mycotic activity of the carbanilic acid derivatives of the invention not impaired by the addition of cleansing agents, for example of anionic, cationic or nonionic products, but in many cases a surprising increase in action is achieved by such a combination.

The cleansing agents possessing disinfectant action which are obtained in this way may, for example, be employed in laundries. Herein it is of advantage that the ureas of the invention, used in appropriate concentration, are adsorbed from the wash liquor, in fact even from mere soap solution, on to the fibre material and impart to the latter a durable anti-bacterial and anti-mycotic finish. Textiles treated in this way also exhibit protection against the occurrence of perspiration odour caused by micro-organisms. They may, apart from being used in laundries, for example be used as industrial cleansing agents or as domestic cleansing agents, and also in the foodstuff industry, for example dairies, breweries and abattoirs, in agriculture and in veterinary hygiene.

The compounds of the present invention may also be employed as a constituent of preparations which serve the purpose of cleaning and disinfection in hospitals and in medical practice, as for example in cleaning patients' laundry, rooms and equipment; the compounds can at the same time, if necessary, be combined with other disinfectants and antiseptically active products, and the particular requirements for cleansing and/or disinfection of each case can thereby be met. The fact that the carbanilic acid derivatives of the invention do not lose their activity against micro-organisms even in the presence of blood and/or serum is here of particular importance.

The carbanilic acid derivatives of the invention may also serve for preparations intended for skin cleansing, for example of the hands, together with an antibacterial and/or anti-mycotic effect, especially also in medical practice, where necessary together with other bactericidal and/or fungicidal substances, and skin protection agents. They furthermore represent active materials for counteracting the occurrence of unpleasant body odour caused by the action of micro-organisms. Herein, it is again of advantage that no skin irritation manifests itself, at least on healthy skin, and that the compounds do not show any objectionable intrinsic odour as is, for example, the case for chlorinated phenols.

The following may for example be mentioned as additives having a biocidal action which may be present in the agents according to the invention alongside the carbanilates of general formula (I): 3,4-dichlorobenzyl alcohol, ammonium compounds such as for example diisobutylphenoxyethoxyethyltrimethylbenzylammonium chloride, cetylpyridinium chloride, cetyltrimethylammonium bromide, halogenated dihydroxydiphenylmethanes, tetramethylthiuram disulphide, 2,2-thio-bis-(4,6-dichlorophenol), and furthermore organic compounds which contain the thiotrichloromethyl group, salicylanilides, dichlorosalicylanilides, dibromosalicylanilides, tribromosalicylanilide, dichlorocyanuric acid, tetrachlorosalicylanilides, aliphatic thiuram sulphides, hexachlorophene, and 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenylether.

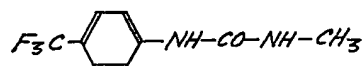
The agents with disinfectant action according to the invention may furthermore contain antioxidants, light protection agents, optical brighteners, softening agents, and scents as additives.

By processing the carbanilic acid derivatives of the invention with the substances usually employed in body care compositions are obtained which are particularly suitable for cosmetic purposes.

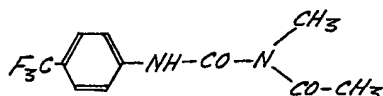
Corresponding to their diverse possible applications, the agents according to the invention which contain the compounds of general formula (I) may exist in the most diverse forms, for example as lump, semi-solid and liquid soaps, as pastes, powders, emulsions, suspensions and solutions, in organic solvents, as sprays, powders, granules, tablets and sticks, in capsules of gelatine and other material, as ointments, skin creams and shaving creams, mouth washes, liquid, semi-solid or solid toothpastes and other tooth care agents, in hair shampoos and other agents for the care of hair.

On incorporation in appropriate wax and polishing compositions, floor polishes and furniture polishes possessing a disinfectant and insecticidal action are obtained.

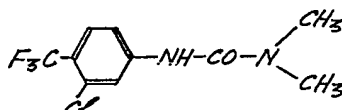
The following ureas may for example be mentioned as substances having particularly interesting properties:



strong herbicidal activity

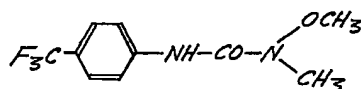


strong action against anopheles larvae

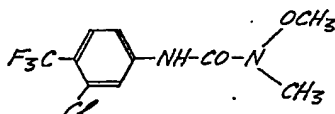


5

strong herbicidal action

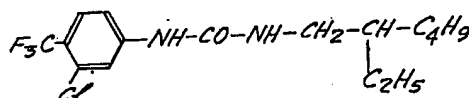


strong herbicidal action

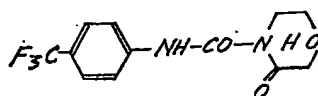


10

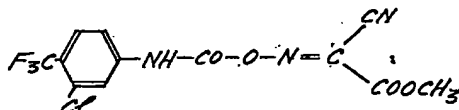
strong herbicidal action



strong bactericidal action



strong insecticidal action, for example *Aedes aegypti*



15

15

strong protective action against plant-pathogenic fungi.

The compounds of formula (I) may be manufactured by reacting a p-trifluoromethylisocyanate for example with the following anilines: 3,4-methylenedioxyaniline, 4-methylthio-3-chlor-aniline, or the following aliphatic amines: ethylamine, propylamine, butylamine, diethylamine, dipropylamine, N-methyl-N-propargylamine, N-methyl-N-cyanethylamine, N-methyl-N-butylamine, morpholine, pyrrolidine, dimethylmorpholine, thiomorpholine, N-methyl-piperazine, N'-phenylpiperazine, azepine, O,N-dimethylhydroxylamine and hydroxylamine, wherein the reaction product

20

20

may optionally be further reacted with an alkylating agent. The symmetrical ureas can also be manufactured by reaction of 2 mols of isocyanate with one mole of water.

Instead of an aniline it is possible to react a heterocyclic amine such as for example 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 5-aminopyrimidine, 3-aminopyridazine, 2-aminothiazole, 2-cyclopropyl-benzimidazole, 2-n-propyl-benzimidazole or 2-trifluoromethylbenzimidazole. The N,N'-diarylureas and the oxime-carbanilates may be used in plant protection. They may be employed against plant-eating insect larvae as ingested poisons, against sucking insects, against plant-parasitary nematodes and, predominantly the oxime-carbanilates, against plant-parasitary fungi and bacteria. The active substances may be applied in the form of sprays, granules, or dusting powders.

When employed against nematodes, as soil fungicides or soil insecticides it is also possible to incorporate the substance directly into the soil without the used of carriers.

The N-aryl-N'-alkyl- or N,N'-dialkyl or N'-alkoxy-N'-alkyl-ureas may be used as herbicides. Depending on the amounts employed, it is possible to use them as a total herbicide or as a selective herbicide, for example in culture plants such, for example, as maize, rice, cotton, soya, grain, or sugar beet.

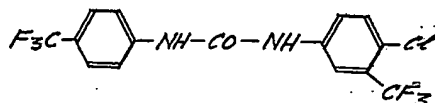
The application forms are known: for example, it is possible to effect application as a spray, as granules, or as a dust. The ureas of the invention may also be combined with other known herbicides which assist or supplement the action of the former.

Thus the ureas of the invention can, for example, be combined with growth hormones and other herbicides such as are for example described in U.S. Patent Specification 3,385,692.

It is also possible to combine carbamates with herbicidally active ureas of the invention in order to achieve an intensification or supplementation of the action of one or other component.

EXAMPLE 1

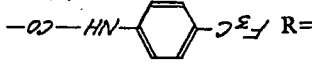
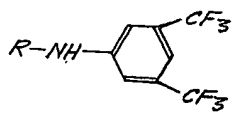
29.4 g of 4-chloro-3-trifluoromethylaniline are dissolved in 100 ccs of acetonitrile and the solution is introduced into a stirred flask. 28 g of p-trifluoromethylphenylisocyanate dissolved in 50 ccs of acetonitrile are now added dropwise with good stirring and cooling. The mixture is stirred for a further 5 hours and the resulting precipitate is filtered off and dried at 40°C. 43.8 (g), that is to say 76.5% of the theoretical amount, of Compound A, or urea of formula

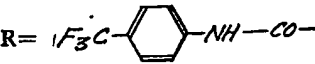
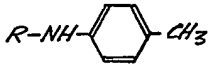
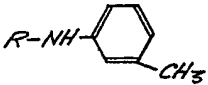
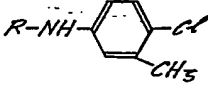
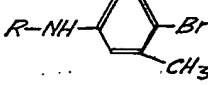
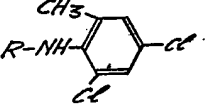
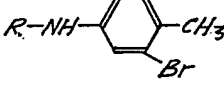
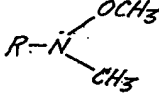
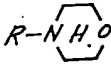


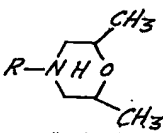
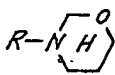
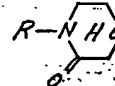
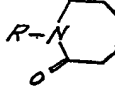
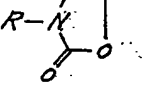
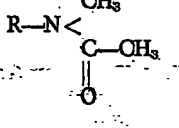
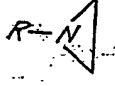
A

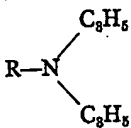
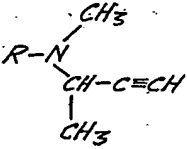
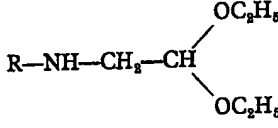
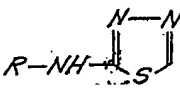
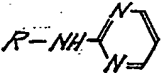
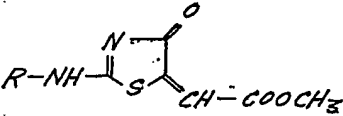
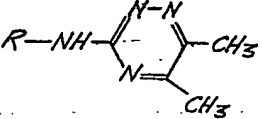
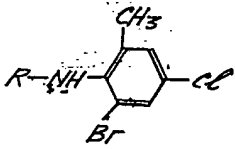
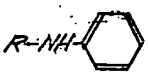
melting at 245—246°C, are obtained.

The following ureas of the invention may be manufactured in the same manner as described above.

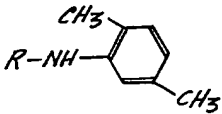
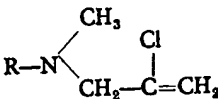
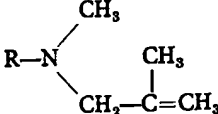
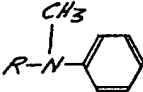
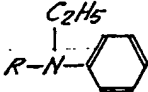
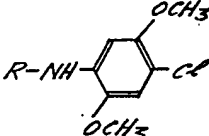
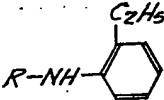
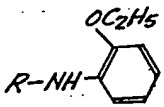
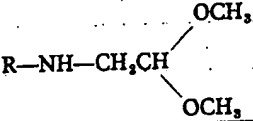
Cmpd. No.	 R =	M.p. °C
1		238—239
2	2-Hydroxy-4,6-dimethylpyrimidin-Adduct	

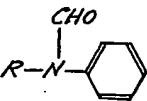
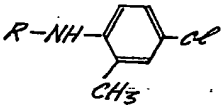
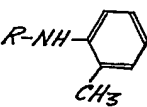
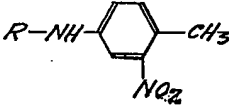
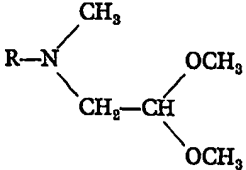
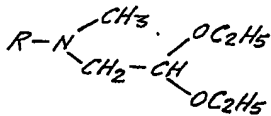
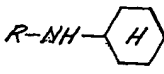
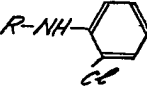
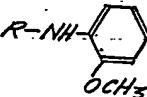
Cmpd. No.	R = 	M.p. °C
3		268—269
4		203—205
5		240—242
6		233—235
7		242—243
8		234—236
9		95—95
10		156

Cmpd. No.		M.p. °C
11		165—167
12	$\text{R-NH-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-C}_6\text{H}_5$	Oil
13	R-NH-CH_3	190—191
14	$\text{R-NH-C}_2\text{H}_5$	161—162
15		161—162
16	$\text{R-NH-C}_8\text{H}_7$ (i)	172—173
17		110—112
18		124—125
19		167—169
20		110—113
21		140

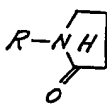
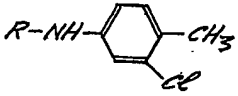
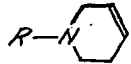
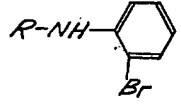
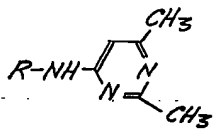
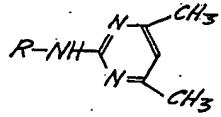
Cmpd. No.		M.P. °C
22		117—118
23		120—121
24		108
25		220—224
26		196—198
27		202—205
28		190—195
29		237—239 (decomposition)
30		225

Cmpd. No.		C M.p. °
31	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4-C_4H_9$ (72)	187—188
32	$R-NH-\text{C}_8\text{H}_6\text{NS}$	340—342
33	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4-SCH_3$	235—237
34	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4-COCH_3$	222—223
35	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(CH_3)_2$	230—232
36	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(CH_3)(Cl)$	251—253
37	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(C_2H_5)_2$	219—220
38	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(CH_3)_2$	240—241
39	$R-NH-CH_2CH_2CH_2CH_3$	126—127

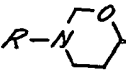
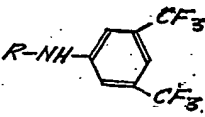
Compd. No.		M.p. °C
40		226
41		94—96
42		92—95
43		99—100
44		93—95
45		228—230
46	R-NH-C ₁₂ H ₂₅	112—113
47		213—214
48		162—163
49		91—92

Cmpd. No.		M.p. °C
50		135—136
51		241—242
52		225—226
53		214—215
54		Oil
55		Oil
56		199—200
57		203—205
58		169—170

Cmpd. No.		M.p. °C
59	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4-OCH_3$	252—254
60	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(OCH_3)$	208—210
61	$R-NH-\text{C}_{10}\text{H}_7$	250—252
62	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4-N(CH_3)_2$	240—241
63	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4-SCH_3$	211—212
64	$R-NH-CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$	181—183
65	$R-NH-CH_2-\text{C}_6\text{H}_3(Cl)_2$	185—186
66	$R-NH-CH_2-\text{C}_6\text{H}_3(Cl)_2$	194
67	$R-NH-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-Cl$	191—192
68	$R-NH-\text{C}_8\text{H}_{17}$	182—194

Cmpd. No.		M.p. °C
69	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	80—82
70	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	65—66
71	$\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	142—143
72		157—159
73		231—232
74		124—125,5
75		212—213
76		222—223
77		211—212
78	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN} \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	138—139

Cmpd. No.		M.p. °C
79		>310
80	$R-NH-CH_2-$	152—154
81	$R-NH-C(CH_3)_3$	209—212
82	$R-N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2-C=CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ \end{matrix}$	94—96
	$R = F_3C-$ $-NH-CO-$	
83	$R-N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	147—148
84	$R-NH-CH_2-$	189—190
85	$R-NH-CH_2-$	174—175
86	$R-NH-CH_2-$	184—186
87	$R-NH-CH_2-CH \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_4H_9 \end{matrix}$	B.p. 130—131/0
88	$R-N$	126—127

Cmpd. No.		M.p. °C
89		136—136.5
90	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	90.5—92
91	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	90—92
92	$\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_3$	146—147
93	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	108—110
94	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	137—139
95	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{i}) \end{array}$	Oil
96	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN} \end{array}$	111—113
97	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{i}) \end{array}$	121—122
98	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	116—117
99		157—158

Cmpd. No.		M.p. °C
100		192—194
101		161—165

EXAMPLE 2

16 parts of oximinocyanacetic acid methyl ester are dissolved in 100 parts by volume of ethyl acetate and mixed with 30 parts of 3-chloro-4-trifluoromethylphenylisocyanate in 100 parts by volume of ethyl acetate.

After adding 0.1 part of triethylenediamine the mixture is, after 25 hours, diluted with petroleum ether (50—70°C) and filtered. Melting point 167—169°C (decomposition) (Compound No. 102).

The following oxime-carbamates were manufactured in a similar manner to that described in Example 2:

$R = -CO-NH-\text{C}_6\text{H}_4-CF_3$		
Cmpd. No.		M.p. °C
103		117—119
104		120—121
105		176—177
106		134—136

Cmpd. No.		M.p. °C
107	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NO}-\text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	83—84
108	$\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{NO}-\text{R}$	124—125
109	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{NO}-\text{R} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	164—166 (decomp.)
110	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{NO}-\text{R} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	166—167 (decomp.)
	$\text{R} = \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CF}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	
111	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\text{C}(\text{CN})=\text{NOR}$	150—152 (decomposition)
112	$\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}(\text{OOC})-\text{C}(\text{CN})=\text{NOR}$	165—166 (decomposition)

EXAMPLE 3

Active substances Nos. 1 and 5 showed the following ED 50 and LD 50, and the following therapeutic index, against the tapeworm *Hymenolepis nana* in mice:

Compound No.	ED 50 in mg/kg	~ LD 50 Mice mg/kg	Therapeutic Index
1	20	~2000	~100
5	30	~2000	>60

EXAMPLE 4

The following ureas showed the following bacteriostatic or bactericidal inhibitory values, in ppm, against *Staphylococcus aureus*:

5	Compound No.	Inhibitory Concentration in ppm		5
		<i>Staphylococcus aureus</i>		
		Stasis / Destruction		
	1	0.01/~0.01		
	5	0.01/~0.01		
	6	0.03/ 0.03		

EXAMPLE 4

Active substance No. 1 showed a strong lethal action against *Aedes aegypti* (midge larvae) at the following concentration:

10	Compound No.	Lethal Concentration in ppm.	10
	1	0.06	

EXAMPLE 5

Wash Test.

Sterile cotton discs (3.0 g) of 4 cm diameter are each inoculated with 0.1 cm³ of a suspension of *Staphylococcus aureus* containing 50% of sterile cattle serum and 10⁴ of germs, and dried for 1 hour at 37°C. They are then washed for 15 minutes at 45°C in a laboratory washing machine, at a liquor ratio of 1:20, using 4 g per liter of a detergent based on dodecylbenzenesulphonate and containing 1% of Compound No. 87. They are subsequently rinsed for 15 minutes, using the same liquor ratio, at 45°C and 3 times for 5 minutes at a time at 20°C. The fabric discs are then surface-dried between sterile filter paper.

The residual action is determined as follows:

The discs are laid on agar plates previously inoculated with 18 hours old cultures of *Staphylococcus aureus*. These plates are subsequently incubated for 24 hours at 37°C.

Result:

The discs treated with the Compound No. 87 do not show any colonies of *Staphylococcus aureus* and form a bacteria-free halo on the agar.

If in the example described above washing is carried out at 95°C instead of 45°C similar results are obtained.

The curative action (45°C wash temperature) is determined as follows:

4 discs treated with one of the abovementioned Compounds were laid per plate onto agar plates ("Brain Heart Infusion Agar" + 0.1% of yeast per litre of agar) and incubated at 37°C. After 1 hour the discs were removed in the case of 2 plates and all 4 dishes were incubated for a further 24 hours at 37°C.

The two agar plates with the discs remaining in position for 1 hour are described as *dabbing plates* and those with the discs remaining in position for 24 hours are described as *lasting contact plates*.

Result:

No colonies of *Staphylococcus aureus* are present on either the two dabbing plates or the lasting contact plates.

If instead of cottonwool discs nylon discs are used, similar curative effects are achieved.

Germ number of the Wash Water: 0.1 cm³ of the wash water (washing at 45°C) is plated onto sterile agar plates ("Brain Heart Infusion Agar" + 0.1% of yeast per litre of agar). After an incubation time of 24 hours at 37°C no colonies of *Staphylococcus aureus* are observed on the plates if 4 g per litre of the detergent containing 1% of one of the abovementioned Compounds were added to the wash water.

EXAMPLE 6

Compounds Nos. 9, 23, 70, 83 and 100 showed the following actions in the greenhouse and in the pre-emergence and post-emergence procedure.

Conc. (kg AS/ha)	0.5			1			2			2.5			4			5		
	83			23			83			100			23			100		
	Test Plant																	
Triticum	8	1*	3	7	9	3*	4	7	5	5	4	8	5	4	5	5	4	5
Hordeum	7	3	1	4	9	3*	2	5	8	3	3	5	5	4	3	4	4	5
Avena	5	3	1	6	5	6	3	4	4	5	2	4	8	4	3	5	3	3
Zea	2*	1*	1	2*	4	1*	4	5	5	4	2	4	5	4	5	5	3	5
Oryza	4	4	3	4	4	5	9**	5	4	4	4	6	7	5	9	5	3	3
Digitaria	9**	7**	2	5	9	4	2	5	5	4	3	4	6	7	5	5	3	5
Sorghum	2*	3	2	5	4	4	3	5	6	5	4	4	4	7	5	5	3	5
Panicum	7**	1	2	5	8	4	4	7**	8	5	4	4	9	9	5	5	3	5
Poa	9**	6	4	7**	9	7**	8**	3	9	7	9	9	9	9	9	9	9	9
Alopecurus	3	5	2	3	5	1	1	3	4	3	7	3	8	4	4	4	4	6
Cyperus veg.	2	4	3	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cynodon veg.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Beta	4	4	1	9	9	9**	3	9	9	3	9	9	9	9	9	7	7	9
Galium	1	2	1	8**	3	3	1	8**	3	2	9	9	9	9	9	2	9	9
Calendula	8**	1	2	8**	9	5	2	8**	5	7	9	9	9	9	9	8	8	9
Chrysanthemum	5	8	1	9**	9	3	3	9**	3	7	3	4	9	9	9	4	9	9
Linum	9**	9	1	4	9	5	5	4	9	3	6	9	9	9	9	5	9	9
Brassica	9**	6	5	9**	9	9**	9**	5	9	9	2	8	8	4	4	5	6	1
Ipomea	9**	7**	1	1*	9	—	—	1*	9	—	1	1	—	—	—	—	—	—
Daucus	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stellaria	9**	9**	7	—	9	9**	9**	—	9	9	3	3	9	9	9	9	4	—
Soja	4	1*	1	4	4	1*	1*	7	8	1	1	3	8	8	8	2	1	4
Baumwolle	1*	1*	3	7	1	3	2*	4	1	1	1	3	3	3	3	1	1	—
Amaranthus	9**	9**	9	—	9	9**	9	—	9	9	—	—	—	—	—	—	—	—

Conc. (kg AS/ha)	0.5			1			2			0.5			4			5		
	83	70	23	83	70	23	83	70	23	100	70	23	83	70	23	100	70	23
Preparation																		
Test Plant																		
Triticum	7		5	9	4	5	9	5	5	3	6	6	6	6	6	5	7	6
Hordeum	6		4	8	4	1	9	1	6	2	5	7	9	3	7	4	6	9
Avena	4		4	5	4	1	9	1	4	3	4	8	3	4	3	4	4	4
Zea	2*		1*	2	1*	3	9	3	1	4	4	5	5	4	4	7	5	5
Oryza	4		6	7	3*	2	9	2	4	8	9	9	9	9	9	9	9	9
Digitaria	9**		9**	9	9**	2	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Sorghum	3*		6	5	6	1	9	1	6	5	4	4	3	3	3	7	9	9
Panicum	8**		5	9	4	1	9	1	7	3	4	8	9	9	9	7	9	9
Poa	9**		5	9	4	1	9	1	7	6	4	9	9	9	9	8	9	9
Alopecurus	5		7**	8	5	6	9	6	7	7	9	9	9	9	9	8	9	9
Cyperus veg.	1		2	2	2	2	3	2	2	2	4	4	4	4	4	3	4	4
Cynodon veg.	2		2	3	4	1	4	1	2	1	1	6	6	6	6	2	9	9
Beta	9		7	9	9	5	9	5	9	7	9	9	9	9	9	9	9	9
Galium	3		3	6	9**	2	9	2	9	7	9	9	9	9	9	8	9	9
Calendula	9**		3	9	9**	3	9	3	9	6	9	9	9	9	9	9	9	9
Chrysanthemum	9**		3	9	6	7	9	4	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Linum	6		6	9	9**	5	9	8	9	4	9	9	9	9	9	9	9	9
Brassica	9**		9**	9	9**	8	9	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9
Iopnea	9**		7**	9	7**	3	9	3	9	7	9	9	9	9	9	9	9	9
Daucus	9**		—	—	—	2	—	2	—	—	1	—	—	—	—	8	1	—
Stellaria	—		9**	9	9**	—	9	—	9	9	7	—	9	9	9	—	9	—
Soja	9**		5	9	7**	4	9	4	5	6	7	7	9	9	9	6	9	—
Baumwolle	8**		7	9	9**	4	9	4	8	6	—	9	9	9	9	—	9	—
Amaranthus	9**		9**	9	9**	—	9	—	9	8	—	9	9	9	9	6	9	—

Compound No. 83 showed the following actions in a field experiment in the pre-emergence procedure:

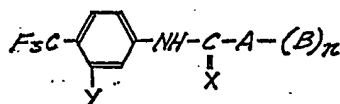
	Amount used (kg of active substance/ha)	0.5	1.0	2.0	
5	Weeds:				
	Galinsoga	6	8**	9	5
	Urtica	7**	8**	9	
	Amaranthus	7**	9**	9	
	Chenopodium	7**	9**	9	
	Senecio	8**	—	—	
10	Culture Plants:				
	Rye grass	3	4	6	10
	Cotton	1*	1*	3	
	Bush beans	1*	2*	2	
	Wheat	1*	1*	1	
15	Soya	1*	1*	1	15
	Maize	1*	1*	1	

Legend: 1=no action
5=medium damage
9=plant totally damaged.

20 In the case of the culture plants marked with an * selective use of the particular preparation at the corresponding concentration is possible, whilst the weeds marked with a ** are sensitive. 20

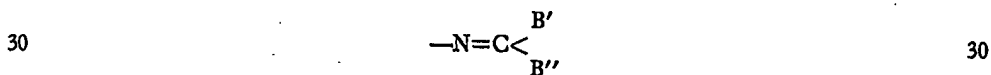
WHAT WE CLAIM IS:—

25 1. A biocidal preparation which comprises 1/ as the active ingredient, a compound of the formula 25

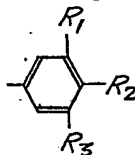


wherein Y denotes a hydrogen, fluorine, chlorine, bromine or iodine atom, X denotes an oxygen or sulphur atom and

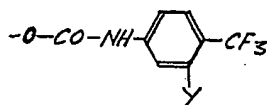
a) when $n=1$, A denotes an oxygen atom and B denotes the grouping



in which B' is a hydrogen atom or an alkyl, carbalkoxy or carbocycloalkoxy radical and B'' is an alkyl or cyano radical or the group



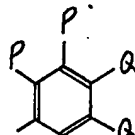
35 wherein R₁ and R₃ which may be the same or different, are hydrogen or halogen atoms and R₂ is a hydrogen or halogen atom, an NO₂ group or the group 35



in which Y has the meaning given above or B' and B'' together with the carbon atom to which they are bonded form a cycloalkyl ring or

b) when $n=0$, A denotes the grouping $\text{—N} \begin{smallmatrix} R_4 \\ R_5 \end{smallmatrix}$

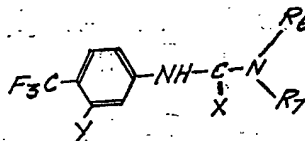
wherein R_4 represents a hydrogen atom or a hydroxyl, alkoxy, acyl or aliphatic radical and R_5 is a member selected from the group comprising aliphatic, alicyclic, aromatic, and heterocyclic radicals, each of these groups being unsubstituted or substituted by one or more substituents which may be the same or different, selected from the group comprising halogen atoms, —CF_3 , —NO_2 , $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkylthio, $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkoxy and acetyl radicals, or wherein R_4 and R_5 together with the nitrogen atom to which they are bonded form a heterocyclic ring having up to 7 members, one of which may be a further hetero atom, with the proviso that both residues R_4 and R_5 should not simultaneously represent methyl groups if Y represents a hydrogen or a chlorine atom, and that if R_4 is a hydrogen atom, Y is a hydrogen or chlorine atom and X is an oxygen atom R_5 does not represent



wherein both P's represent hydrogen or halogen atoms, one Q represents a halogen atom or a trifluoromethyl or nitro group and the other Q represents a hydrogen or halogen atom or an alkoxy group, in admixture or conjunction with 2/ a solid carrier and/or a liquid carrier, which liquid carrier comprises a solvent and a dispersing agent.

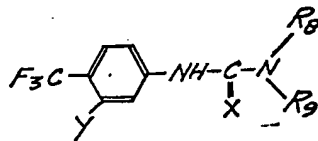
2. A biocidal preparation as claimed in claim 1 which also comprises one or more of the following additives: an emulsifier, a wetting agent, an adhesive, a thickener and another biocidal agent.

3. A biocidal preparation as claimed in claim 1 or claim 2 which comprises as the active ingredient, a compound of the formula



wherein X and Y have the meaning given in claim 1, R_6 represents a hydrogen atom, a hydroxyl or alkoxy residue or an aliphatic residue and R_7 represents an aliphatic residue with the proviso that both residues R_6 and R_7 should not simultaneously represent methyl groups if Y represents a hydrogen atom.

4. A biocidal preparation as claimed in claim 1 or claim 2 which comprises as the active ingredient, a compound of the formula



wherein X and Y have the meaning given in claim 1, R_8 represents a hydrogen atom and R_9 represents a phenyl or phenylalkyl residue which may be unsubstituted or substituted by one or more substituents, which may be the same or different, selected from the group comprising fluorine, chlorine, bromine, and iodine atoms, —CF_3 , —NO_2 , $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkylthio, $\text{C}_1\text{—C}_4$ alkoxy and acetyl radicals.

5. A method of treating living plants or animals to combat pests which comprises applying to the plants or animals a compound of the formula given in claim 1, claim 3 or claim 4.

6. A method as claimed in claim 5 to combat undesired plant growth in a crop area.

7. A method as claimed in claim 5 to combat phytopathogenic bacteria and fungi on living plants.

8. A method as claimed in claim 5 to combat molluscs on living plants.

9. A method as claimed in claim 5 to combat insects and members of the order Acarina in all stages of development on living plants.

10. A method as claimed in claim 5 to combat Endo- and Ectoparasites on living animals.

5 11. A method as claimed in claim 5 of chemosterilizing insects.

5

ABEL & IMRAY,
Chartered Patent Agents,
Northumberland House,
303—306 High Holborn, London, W.C.1.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press, Leamington Spa, 1971.
Published by the Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from
which copies may be obtained.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.